

THESE
présentée à

L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DES MINES DE PARIS

par
Jacques BESSON

pour obtenir le titre de
DOCTEUR EN SCIENCES ET GENIE DES MATÉRIAUX

SUJET
SIMULATION NUMÉRIQUE DE LA MISE EN FORME DES CÉRAMIQUES
APPLICATION À LA COMPACTION ISOSTATIQUE À CHAUD

Soutenue le 8 Janvier 1990

Jury

MM.	A. Pineau	Président
	A. Mocellin	Rapporteur
	A. Zaoui	Rapporteur
	M. Abouaf	Examineur
	D. Bouvard	Examineur
	R. Brook	Examineur
	B. Calès	Examineur

AVANT-PROPOS

Ce travail a été effectué au Centre des Matériaux de L'Ecole des Mines de Paris. Je tiens à remercier son Directeur, Monsieur J.P. Trottier, pour l'accueil qu'il m'y a réservé. Cette thèse a été sous la direction de M. Abouaf qui m'a initié au domaine de la simulation numérique et dont l'aide et la confiance m'ont été précieuse tout au long de ce travail.

Je remercie vivement le Professeur A. Pineau d'avoir accepté de présider le jury de ma thèse et pour l'attention qu'il a toujours porté à ce travail.

Je tiens à remercier les Professeurs A. Mocellin et A. Zaoui qui ont bien voulu prendre la responsabilité d'être les rapporteurs de ce mémoire. Je remercie également messieurs Calès et Bouvard ainsi que le Professeur R.J. Brook pour l'honneur qu'il me font d'avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens à remercier les personnes qui ont collaboré à la réalisation

- J. Crampon et R. Duclos de l'Université de Lille ainsi que B. Calès et P. Vivier de la société Desmarquest pour leur collaboration à l'étude du composite à whiskers
- M. Boncœur et F. Valin du CEA Saclay ainsi que D. Broussaud pour leur collaboration à l'étude du diborure de titane.
- S. Lartigue de l'université d'Orsay ainsi que R. Molins et F. St. Antonin du centre des matériaux pour leur contribution tant expérimentale que théorique à l'étude en microscopie électronique à transmission des alumines densifiées
- B. Lesage et A.C.S. Sabioni de l'université d'Orsay avec lesquels j'ai eu le plaisir de travailler sur l'oxyde de chrome
- F. Mazerolle et P. Suquet du CNRS-LMA Marseille qui m'ont apporté une aide précieuse lors de l'examen au scanner des pièces céramiques
- Les membres de centre de calcul qui ont mis à ma disposition le logiciel Zébulon, pour la réalisation de simulations numériques
- J.L. Koutny pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée lors de la réalisation des essais rhéologiques.

Ce document a été dactylographié par son auteur avec le logiciel T_EX. Le tirage des photographies a été réalisé grâce à l'aimable collaboration de L. Millereau.

RÉSUMÉ

Les céramiques sont des matériaux durs et fragiles ; il paraît donc intéressant de produire des pièces dont les dimensions sont proches des cotes finales désirées afin de réduire l'usinage (coût...). La compaction isostatique à chaud (CIC) de poudres céramiques permet d'atteindre cet objectif ; toutefois les formes finales des pièces, les contraintes résiduelles ... sont encore mal maîtrisées à l'heure actuelle. La simulation numérique permet de calculer ces données au lieu d'avoir recours à des tests à la fois longs et onéreux. En outre, elle devrait permettre d'optimiser les paramètres de mise en forme (pression, température, temps de maintien) ainsi que la géométrie des conteneurs utilisés durant les cycles CIC.

Ce mémoire se divise en trois parties :

Eléments théoriques

Dans cette partie, nous exposons les concepts qui vont nous permettre d'exploiter nos résultats expérimentaux et de réaliser la simulation. Nous avons donc étudié successivement la rhéologie des matériaux poreux (approches microscopiques et macroscopiques), les lois de fluage des céramiques ainsi que la croissance granulaire. En effet, la taille de grain peut avoir une grande influence sur les cinétiques de densification.

Expérimentation

Nous avons étudié le comportement rhéologique des matériaux suivants :

- Alumine : L'alumine est le matériau modèle qui nous a permis de valider l'approche théorique et la démarche expérimentale. En dehors du comportement rhéologique, nous nous sommes intéressés au phénomène de croissance granulaire accélérée durant la déformation. Cette étude nous a permis de définir des lois de comportement intégrant la croissance granulaire, qui peuvent être implémentées dans un code de calcul par éléments finis. A titre de comparaison nous avons également étudié l'oxyde de chrome et un mélange $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$.
- Diborure de Titane et Composite à fibres $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiC}_w$: Ces matériaux ont une vocation industrielle. Nous avons utilisé les techniques expérimentales développées sur l'alumine. Les études portent à la fois sur la rhéologie des poudres et la caractérisation mécanique (contrainte à rupture, ténacité ...) des produits obtenus par CIC.

Simulation

La simulation numérique par éléments finis est menée en parallèle avec des essais de CIC afin de comparer les géométries finales obtenues par le calcul et les pièces réelles.

Sur l'alumine en CIC (matériau modèle), nous nous sommes placés délibérément dans des conditions permettant de tester le modèle : i.e. conteneurs épais, conteneurs renforcés... Les pièces obtenues sont donc endommagées (fissuration...), mais présentent des formes finales très différentes de celles que l'on prévoit en supposant un retrait isotrope de la poudre céramique.

Dans le cas de TiB_2 et du composite $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiC}_w$, nous avons avant tout cherché à produire des pièces saines et de taille importante dans l'optique d'éventuelles applications industrielles.

Dans le cas de l'alumine, nous avons également étudié des éprouvettes entaillées dans lesquelles il est possible de générer de forts gradients de densité lors des tests de compaction uniaxiale.

Nous avons également étudié le rôle du conteneur lors de la déformation de la poudre : comparaison avec les résultats de la bibliographie, écriture d'un modèle analytique simple.

SOMMAIRE

Introduction	5
---------------------	----------

PREMIERE PARTIE : MODELISATION	7
---------------------------------------	----------

1. Rhéologie des matériaux poreux : approche macroscopique	9
1.1. Cadre général de l'approche macroscopique	9
1.1.1. Point de vue thermodynamique	9
1.1.2. Lois de comportement	10
1.2. Lois de comportement des matériaux poreux : approche par l'étude de la compaction des poudres	12
1.3. Lois de comportement des matériaux poreux : approche par l'étude de l'endommagement	15
1.3.1. Modèles de croissance de cavités par déformation plastique ou visco-plastique	15
1.3.2. Modèle rhéologique de ROUSSELIER	19
1.3.3. Modèle rhéologique de GURSON-TVERGAARD	21
1.4. Modèles utilisant l'analogie comportement élastique—comportement visco-plastique linéaire	23
1.4.1. Analogie visco-élastique	23
1.4.2. Analogie élasticité linéaire—visco-plasticité linéaire	25
1.5. Modèles partiels	25
1.6. Choix d'un potentiel	27
1.7. Propriétés thermo-élastiques de matériaux poreux	28
2. Rhéologie des matériaux poreux : approche microscopique	30
2.1. Modèles de frittage naturel	30
2.2. Modèles de densification par compaction isostatique à chaud	36
2.3. Modèle multiaxial microscopique de SCHERER	40
2.4. Comparaison des différents modèles	42
2.4.1. Coefficients c et f	42
2.4.2. Pression de frittage	42
2.5. Modèle proposé pour le frittage et la compaction isostatique à chaud	45
2.5.1. Stade initial du frittage : couds et tensions de lignes	45
2.5.2. Description géométrique	47
2.5.3. Chargement mécanique	49
2.5.4. Couplage mécanique des porosités de tailles différentes	53
2.5.5. Exemples d'application	54
3. Mécanismes de déformation par fluage	57
3.1. Fluage COBLE et fluage NABARRO-HERRING	57
3.2. Glissement des joints accommodé par la diffusion	58
3.3. Fluage diffusion contrôlé par les réactions d'interface	61
3.4. Diffusion ambipolaire	63

3.5. Cartes de déformation	63
3.6. Effet de la pression et de l'endommagement	64
4. Croissance granulaire	68
4.1. Croissance granulaire normale	68
4.2. Interaction croissance granulaire—porosité	70
4.3. Interaction déformation—contrainte—croissance granulaire	73
4.3.1. Modèle de CLARK et ALDEN	73
4.3.2. Modèle de WILKINSON et CACERES	74
4.3.3. Effet d'une seconde phase	74
4.3.4. Approche de FRIDEZ	77
4.3.5. Structure des joints de grain	77
4.3.6. Effet de la pression	77
4.3.7. Recristallisation dynamique	79
4.4. Modèle de couplage croissance de grain—déformation	81
4.4.1. Données expérimentales	81
4.4.2. Confrontation des modèles proposés avec les résultats expérimentaux	88
4.4.3. Modèle phénoménologique proposé	89
4.4.4. Application du modèle aux données de la littérature	91
4.5. <i>Eléments d'interprétation du modèle : observation</i> en microscopie électronique à transmission	94
4.5.1. Structures obtenues en frittage naturel	94
4.5.2. Structures obtenues en CIC	94
4.5.3. Discussion	95

DEUXIEME PARTIE : EXPERIMENTATION 101

5. Etude d'un matériau modèle : l'alumine	103
5.1. Poudre initiale	103
5.2. Rhéologie	103
5.3. Croissance granulaire	111
5.3.1. Croissance granulaire normale	111
5.3.2. Croissance granulaire et déformation	112
5.3.3. Etude de la morphologie des grains	113
5.3.4. Etude de la distribution des tailles de grains	117
6. Mélange Alumine—Zircone et Oxyde de Chrome	122
6.1. Mélange alumine—zircone	122
6.1.1. Poudre initiale	122
6.1.2. Rhéologie	122
6.1.3. Croissance granulaire	130
6.2. Oxyde de Chrome (Cr_2O_3)	132
6.2.1. Poudre initiale	132
6.2.2. Densification en pressage à chaud	132
6.2.3. Densification en CIC	134
6.2.4. Croissance granulaire	134
6.3. Comparaison avec l'alumine	136
7. Diborure de titane	137
7.1. Technique d'encapsulation	137
7.2. Caractérisation des produits densifiés	137
7.3. Rhéologie	140

8. Mélange Alumine–Zircone renforcé par des whiskers de carbure de silicium	145
8.1. Poudre initiale	145
8.2. Encapsulation et densification	146
8.3. Caractérisation des produits densifiés	147
8.4. Rhéologie	150
8.5. Réalisation de pièces massives	155
9. Comparaison des différents matériaux étudiés	156
9.1. Coefficients c et f	156
9.2. Mécanismes de réarrangement	156

TROISIEME PARTIE : SIMULATION NUMERIQUE 161

10. Simulation numérique de la mise en forme par CIC : poudre d'alumine	163
10.1. Maillages et conteneurs	163
10.2. Effets thermiques	166
10.3. Influence de la rigidité du conteneur	167
10.4. Densité et taille de grain	169
10.5. Contraintes résiduelles	171
10.6. Comparaison avec l'expérience	172
11. Fabrication de creusets en diborure de titane	174
11.1. Simulation	174
11.2. Densification	174
11.3. Contraintes résiduelles	175
11.4. Comparaison avec l'expérience	175
12. Résultats de McCOY <i>et. col.</i> : comparaison et discussion	180
12.1. Données expérimentales et simulation	180
12.2. Comparaison des cinétiques de densification	181
12.3. Déformation du cylindre poreux	185
12.4. Paramètres rhéologiques	185
13. Eprouvettes entaillées	187
13.1. Procédure expérimentale	187
13.2. Comparaison expérience/calcul	191
13.3. Influence des paramètres rhéologiques sur la déformation des épreuves	195
13.4. Conclusion	195

Conclusion générale 199

Annexes 201

Annexe 1 : Nomenclature	202
Annexe 2 : Application du modèle de GREEN aux chargements classiques	205
Annexe 3 : Techniques expérimentales	207
Annexe 4 : Modèle simple de comportement des conteneurs en CIC	212
Annexe 5 : Analyse d'image	222
Annexe 6 : Notes sur la simulation numérique	225

Bibliographie 229

INTRODUCTION

La réalisation de pièces en céramique monolithiques et denses passe généralement par l'utilisation de poudre. Il n'est en effet pas envisageable de fondre les produits pour les mettre en forme. La poudre céramique doit donc être précompactée à froid : la préforme ainsi obtenue contient une forte proportion de pores (40 à 60%). Celle-ci est ensuite chauffée afin de la consolider et de réduire les porosités (frittage). La densification peut être améliorée par application d'une contrainte externe. En outre, il est alors possible de réduire la température de mise en forme et de pouvoir ainsi mieux maîtriser la microstructure.

Dans le domaine des céramiques, deux procédés alliant élévation de température et application d'une contrainte sont employés : le pressage à chaud et la compaction isostatique à chaud (CIC). Les procédés tels que l'extrusion à chaud ne s'appliquent actuellement qu'aux métaux. Le pressage à chaud consiste à comprimer la poudre entre deux pistons dans une matrice : on obtient donc des formes cylindriques. Durant la compaction isostatique à chaud, les produits sont soumis à la pression d'un gaz chaud (pression hydrostatique). Une première solution consiste à pré-fritter la céramique dans un four sous vide pour fermer la porosité ; les pores résiduels sont ensuite éliminés lors du traitement de CIC. Une seconde solution consiste à déposer la préforme poreuse dans un conteneur étanche et déformable et à placer l'ensemble dans l'enceinte sous pression. Notons que dans le cas de matériaux particulièrement réfractaires, seule cette dernière solution peut être envisagée.

Notre travail se situe dans le cadre de l'étude de la densification des matériaux céramiques par CIC. Nous nous sommes principalement intéressés aux cas nécessitant l'utilisation d'un conteneur ; en effet il est alors possible de réaliser des pièces proches des cotes finales désirées et ainsi de réduire la quantité de matière employée ainsi que le temps d'usinage. Toutefois la CIC reste mal maîtrisée et l'optimisation des formes des conteneurs et des cycles de pression et de température reste le plus souvent très empirique. Une des causes majeures de ces difficultés est le fait que le retrait produit par la densification ne s'effectue pas en général de manière simple ; c'est à dire que la pièce finale ne peut pas être déduite de la forme initiale par simple homothétie. Cela peut être dû à la présence du conteneur et à l'existence de gradients thermiques dans la pièce. On conçoit donc que l'emploi d'un outil de simulation permettrait de réaliser les optimisations nécessaires et de mieux comprendre les phénomènes se produisant lors de la déformation de l'ensemble conteneur/poudre sans avoir à mener de nombreux essais. Cette démarche a déjà été effectuée dans le cas des métaux (ABOUAF, 1985) et a abouti à l'écriture d'un code de calcul par éléments finis permettant de simuler les cycles de CIC. Ce travail constitue donc notre point de départ.

Dans la première partie de ce mémoire, nous étudions les concepts théoriques qui vont nous permettre d'interpréter nos résultats expérimentaux et de simuler les opérations de mise en forme. Nous nous intéressons plus particulièrement aux problèmes mécaniques posés par la rhéologie des poudres tant à l'échelle macroscopique que microscopique. Nous considérons également les problèmes liés à l'évolution de la microstructure durant la densification ; la croissance de grain peut en effet avoir dans le cas des céramiques fines une grande influence sur les cinétiques de densification ainsi que sur

les propriétés des pièces obtenues. Dans la seconde partie de ce travail, nous étudions expérimentalement diverses poudres céramiques :

- une poudre d'alumine qui constitue le matériau modèle de cette étude
- un mélange alumine-zircone et une poudre d'oxyde de chrome à titre de comparaison avec l'alumine
- deux matériaux à vocation industrielle : une poudre de diborure de titane et un mélange $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ renforcé par des whiskers de carbure de silicium

La dernière partie est consacrée à une étude de cas représentatifs de la mise en forme des céramiques par CIC. Nous comparons les pièces obtenues aux formes calculées par simulation numérique. Le même travail a été également effectué sur des éprouvettes entaillées.

PREMIERE PARTIE

MODELISATION

Introduction

Dans cette première partie, nous introduisons les concepts qui vont nous permettre à la fois de dépouiller et d'interpréter nos expériences, et de modéliser les opérations de mise en forme à chaud des céramiques poreuses.

Le seul type d'approche rhéologique permettant de modéliser des structures poreuses complexes, consiste à représenter le matériau biphasé (pores et matière) par un matériau homogène équivalent qui peut être décrit par la mécanique des milieux continus. Différentes approches sont décrites dans le chapitre 1..

Les paramètres rhéologiques utilisés par les descriptions macroscopiques des matériaux poreux permettent généralement de bien représenter le comportement des poudres ; cependant il reste difficile de les relier à des paramètres physiques. C'est pourquoi l'étude micromécanique de la rhéologie des poudres peut être utilisée avec profit pour interpréter les lois macroscopiques. A l'heure actuelle, ces modèles fournissent cependant plus des indications qualitatives que des lois quantitatives réalistes.

Les différentes approches de la rhéologie des matériaux poreux utilisent des lois de fluages (*i.e.* des relations entre vitesse de déformation et contrainte). Les lois intervenant lors de la déformation des céramiques à grains fins sont étudiées au chapitre 3..

Un paramètre important intervenant dans les lois de fluage est la taille de grain moyenne. Comme en outre, nous utilisons des céramiques fines (en particulier dans le cas de l'alumine), il n'est pas réaliste de considérer que la taille de grain reste constante au cours de la mise en forme. Il convient donc d'introduire les lois de croissance granulaire lors des calculs de simulation. Le problème est toutefois compliqué par le fait que la croissance granulaire peut être couplée à la déformation : nous proposons donc un modèle de croissance couplée assez général pour pouvoir être introduit dans un code de calcul par éléments finis.

1. Rhéologie des matériaux poreux : approche macroscopique

1.1. Cadre général de l'approche macroscopique

L'approche macroscopique de la rhéologie des matériaux poreux consiste à représenter un milieu *a priori* biphasé (pores et matière) par un milieu homogène équivalent qui peut être décrit par les outils de la mécanique des milieux continus. Dans cette première partie, nous résumons les hypothèses de base de cette approche.

1.1.1. Point de vue thermodynamique

Le cadre général s'appliquant dans le cas des grandes déformations et des grandes rotations ayant été défini précisément par ABOUAF (1985), nous nous limiterons ici au cas habituel des petites déformations. Considérons l'énergie libre spécifique ϕ :

$$\phi = \phi(\tilde{\epsilon}_e, T, \alpha_i, \dots) \quad (1-1)$$

$\tilde{\epsilon}_e$ représente le tenseur des déformations élastiques, T la température et α_i les variables internes[†]. En notant $\dot{\eta}_i$ le taux de production spécifique d'entropie irréversible, la puissance dissipée Ψ vaut :

$$\Psi = T\dot{\eta}_i = \frac{\tilde{\sigma} : \dot{\tilde{\epsilon}}}{d} - \frac{\partial \phi}{\partial \tilde{\epsilon}_e} : \dot{\tilde{\epsilon}}_e - \frac{\partial \phi}{\partial \alpha_i} \cdot \dot{\alpha}_i - \frac{\vec{q} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(T)}{d \cdot T} \geq 0 \quad (1-2)$$

où $\tilde{\sigma}$ représente le tenseur des contraintes, $\dot{\tilde{\epsilon}}$ le tenseur des vitesses de déformation, \vec{q} le vecteur flux de chaleur et d la masse volumique apparente. Une variable interne importante dans le cas des matériaux poreux est la densité relative (ρ) définie comme le rapport de la masse volumique apparente (d) sur la masse volumique de la matière constituant le matériau poreux (d_{th}). La densité relative représente donc la fraction du milieu continu équivalent effectivement occupée par la matière. On notera que la densité relative est calculée dans un état relâché ; c'est à dire pour des contraintes nulles et une température de référence (*i.e.* dans l'état relâché des déformations thermo-élastiques). On a donc $((r))$ indiquant l'état relâché) :

$$\rho = \frac{d^{(r)}}{d_{th}^{(r)}} \quad (1-3)$$

En notant $\dot{\tilde{\epsilon}}_{irr}$ la partie irréversible de la vitesse de déformation (dans le cas de la visco-plasticité) ou de l'incrément de déformation (cas de la plasticité), et en écrivant la conservation de la masse on obtient :

$$\begin{aligned} \dot{\tilde{\epsilon}} &= \dot{\tilde{\epsilon}}_e + \dot{\tilde{\epsilon}}_{irr} \\ \dot{\rho}/\rho &= -Tr(\dot{\tilde{\epsilon}}_{irr}) \end{aligned} \quad (1-4)$$

par ailleurs :

$$\frac{\partial \phi}{\partial \tilde{\epsilon}_e} = \frac{\tilde{\sigma}}{d} \quad (1-5)$$

On peut alors reformuler l'expression de la dissipation (équation (1-2)) ; Ψ prend alors la forme suivante (avec α_i représentant les variables internes autres que la densité relative) :

$$\Psi = \frac{1}{d} \left(\tilde{\sigma} + \frac{\partial \phi}{\partial \rho} \rho d \dot{\tilde{\epsilon}} \right) : \dot{\tilde{\epsilon}}_{irr} - \frac{\partial \phi}{\partial \alpha_i} \dot{\alpha}_i - \frac{\vec{q} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(T)}{d T} \quad (1-6)$$

[†] On trouvera en annexe 1 la liste des notations mathématiques couramment utilisées

Il apparaît donc dans l'expression de la dissipation, un terme dépendant de la densité relative $((\partial\phi/\partial\rho)d)$ qui peut s'interpréter comme un terme de pression, $\tilde{1}$ représentant le tenseur unité d'ordre deux. En outre il est raisonnable de penser que l'énergie libre du système décroît quand la porosité $(\bar{f} = 1 - \rho)$ diminue, de sorte que $\partial\phi/\partial\rho$ est négatif. On a alors

$$\begin{aligned} P_f &= -\frac{\partial\phi}{\partial\rho}\rho d; \\ \tilde{\tau} &= \tilde{\sigma} - P_f \tilde{1}; \\ \Psi &= \frac{1}{d} \tilde{\tau} : \dot{\epsilon}_{irr} + \dots \end{aligned} \quad (1-7)$$

On appellera P_f pression de frittage, qui compte tenu de la remarque précédente doit être positive. $\tilde{\tau}$ sera appelé tenseur des contraintes apparentes. Ceci va nous permettre de modéliser le frittage naturel des poudres, c'est à dire la densification sans application d'efforts extérieurs par simple augmentation de la température (on verra au chapitre 2. les causes microscopiques de ce phénomène). Il convient toutefois de remarquer qu'une telle hypothèse (introduction du tenseur $\tilde{\tau}$ qui sera par la suite utilisé dans les lois de comportement de la même façon que le tenseur des contraintes $\tilde{\sigma}$) implique *a priori* que les mécanismes microscopiques de frittage et de déformation sous contrainte sont les mêmes.

1.1.2. Lois de comportement

Pour compléter la description thermodynamique, il convient d'introduire des lois de comportements, c'est à dire des relations liant les contraintes et les déformations.

déformations irréversibles : Les déformations irréversibles des matériaux denses se font sans variation de volume, et l'on considère habituellement pour un matériau isotrope que les lois d'écoulement ne dépendent que du second invariant du tenseur des contraintes J_2 . On a :

$$\begin{cases} J_2 = \frac{1}{2} \tilde{s} : \tilde{s} \\ \tilde{s} = \tilde{\sigma} - \frac{1}{3} Tr(\tilde{\sigma}) \tilde{1} \end{cases} \quad (1-8)$$

\tilde{s} représente le déviateur des contraintes. De façon générale on suppose une règle de normalité entre le potentiel plastique ou visco-plastique (Ω) et le tenseur des déformations irréversibles, de sorte que l'on a :

$$\dot{\epsilon}_{irr} = \frac{\partial\Omega}{\partial\tilde{\sigma}} = \frac{\partial\Omega}{\partial\sigma_{eq}} \frac{\partial\sigma_{eq}}{\partial\tilde{\sigma}} \quad (1-9)$$

où σ_{eq} représente la contrainte équivalente ($\sigma_{eq} = \sqrt{3J_2}$; pour les matériaux denses). Dans le cas des matériaux poreux, il n'est pas possible d'appliquer ce type de critère ; on vérifie en effet que $Tr(\dot{\epsilon}_{irr}) = 0$ pour l'équation (1-9) si l'on utilise un critère de type Mises ; on ne peut donc pas rendre compte de la densification.

Il convient alors de définir des critères qui dépendent du premier invariant du tenseur des contraintes $I_1 = Tr(\tilde{\sigma})$ ou du premier invariant du tenseur des contraintes apparentes $I_1' = Tr(\tilde{\tau})$. Les formules de l'équation (1-9) sont toujours valables, mais il faut donner une nouvelle définition de la contrainte équivalente. De tels critères seront détaillés dans les chapitres suivants (1.2. à 1.5). On supposera bien entendu que la règle de normalité est respectée. La contrainte équivalente ainsi définie, doit être interprétée comme une représentation du cisaillement subi localement par le matériau dense constituant l'édifice poreux ; ce cisaillement local est plus important que le cisaillement macroscopique. On peut par ailleurs également définir une vitesse de déformation (ou incrément de déformation) équivalente en notant que la puissance de déformation irréversible \mathcal{P}_i^{irr} vaut :

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_i^{irr} &= \tilde{\sigma} : \dot{\epsilon}_{irr} \\ &= \rho \sigma_{eq} \dot{\epsilon}_{eq} \end{aligned} \quad (1-10)$$

Cette équation peut être considérée comme une définition de la vitesse de déformation équivalente ($\dot{\epsilon}_{eq}$). Notons que $\mathcal{P}_i^{irr} \neq \sigma_{eq} \dot{\epsilon}_{eq}$ puisque pour un volume unité de milieu continu équivalent, seule une fraction ρ est occupée par de la matière. On a donc :

$$\dot{\epsilon}_{eq} = \frac{1}{\rho \sigma_{eq}} \frac{\partial \Omega}{\partial \sigma_{eq}} \left[\frac{\partial \sigma_{eq}}{\partial \tilde{\sigma}} : \tilde{\sigma} \right] \quad (1-11)$$

En visco-plasticité le terme $\dot{\epsilon}_{eq}$ est donné par la loi de fluage du matériau, i.e. la relation liant $\dot{\epsilon}_{eq}$ à σ_{eq} . On a alors :

$$\dot{\epsilon}_{eq} = Fluage(\sigma_{eq}, T, \alpha_i, \dots) \quad (1-12)$$

En plasticité le terme $\dot{\epsilon}_{eq}$ représente l'incrément de déformation plastique équivalente donné par la loi d'écrouissage du matériau. La déformation plastique cumulée (p) vaut alors :

$$p = \int \dot{\epsilon}_{eq} dt \quad (1-13)$$

L'expression mathématique de $\dot{\epsilon}_{eq}$ en fonction de $\dot{\tilde{\epsilon}}_{irr}$ dépendra du potentiel Ω choisi. Dans les deux cas, on peut utiliser la loi de fluage ou d'écrouissage du matériau dense, et l'appliquer au matériau poreux en utilisant le potentiel approprié.

Pression de frittage : Pour définir une contrainte équivalente dans le cas du frittage, on remplacera $\tilde{\sigma}$ par $\tilde{\tau}$ et σ_{eq} par τ_{eq} dans les équations précédentes. Ainsi en l'absence de contraintes extérieures ($\tilde{\sigma} = \tilde{0}$), on obtient lorsque le frittage est actif : $\tau_{eq} \neq 0$ et par conséquent : $\dot{\epsilon}_{eq} \neq 0$. C'est à dire qu'en l'absence de contraintes extérieures, on peut obtenir et modéliser une déformation : le frittage. Toutefois l'utilisation de l'équation (1-12), implique que les mécanismes de déformation et de frittage sont les mêmes. L'équation (1-9) devient alors : †

$$\dot{\tilde{\epsilon}}_{irr} = \frac{\partial \Omega}{\partial \tilde{\tau}} = \frac{\partial \Omega}{\partial \tau_{eq}} \frac{\partial \tau_{eq}}{\partial \tilde{\tau}} \quad (1-14)$$

déformation élastique : nous supposons que le matériau étudié est de type élastique linéaire isotrope. Le tenseur des contraintes et le tenseur des déformations élastiques sont alors liés par les relations suivantes :

$$\begin{cases} \tilde{\epsilon}_e = \frac{1+\nu}{E} \tilde{\sigma} - \frac{\nu}{E} Tr(\tilde{\sigma}) \tilde{1} \\ \tilde{\sigma} = 2\mu \tilde{\epsilon}_e + \lambda Tr(\tilde{\epsilon}_e) \tilde{1} \end{cases} \quad (1-15)$$

E est le module d'Young, ν le coefficient de Poisson, λ et μ les coefficients de Lamé, $\tilde{\epsilon}_e$ le tenseur des déformations élastiques. La déformation d'origine thermique sera donnée par :

$$\tilde{\epsilon}_e^{th} = \int_{T_{ref}}^T \alpha dT \tilde{1} \quad (1-16)$$

où α est le coefficient de dilatation thermique et T_{ref} la température de référence.

† Dans la suite du texte, on n'indiquera plus systématiquement les formules tenant compte de la pression de frittage ; l'équivalence pourra être obtenue en substituant $\tilde{\tau}$ à $\tilde{\sigma}$, τ_{eq} à σ_{eq} et I_1' à I_1 .

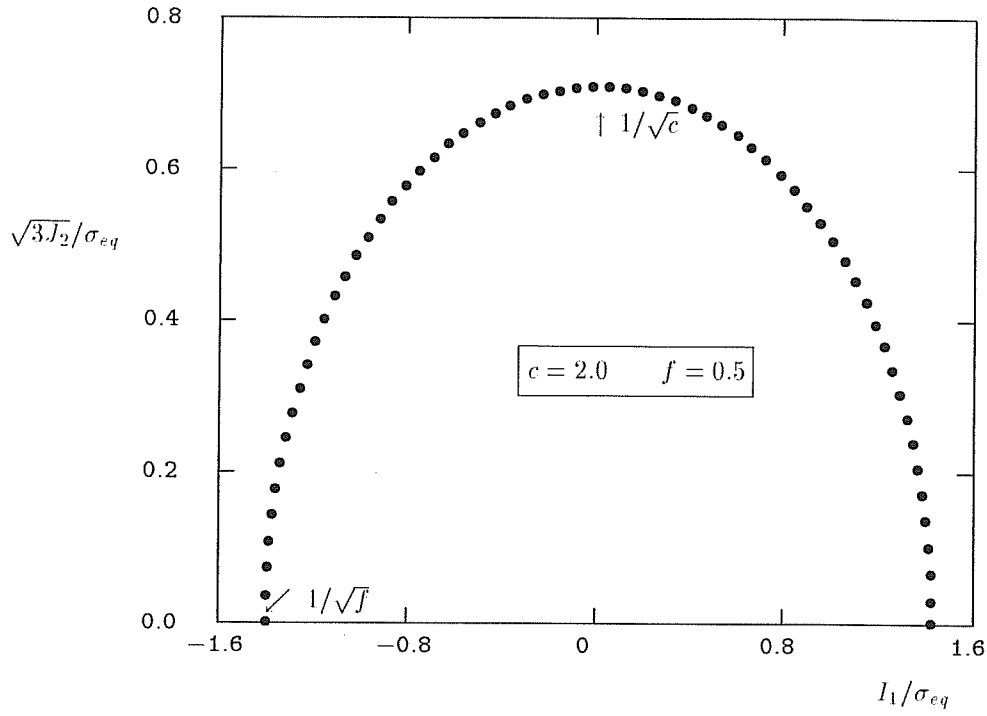


Figure 1-1
Allure du critère de GREEN dans le plan $I_1 - \sqrt{3J_2}$

1.2. Lois de comportement des matériaux poreux : approche par l'étude de la compaction des poudres

• Dans le domaine de la plasticité des poudres métalliques (KUHN, 1971), (GREEN, 1972), (SHIMA, 1976), (NOHARA, 1988), des poudres céramiques en compaction à froid (SHIMA, 1986), et de la visco-plasticité des métaux poreux (ABOUAF, 1985), (ABOUAF, 1988), une même définition de la contrainte équivalente a été utilisée. On pose alors :

$$\sigma_{eq} = \left(\alpha I_1^2 + \beta J_2 \right)^{1/2} \quad \text{ou} \quad \tau_{eq} = \left(\alpha I_1'^2 + \beta J_2 \right)^{1/2} \quad (1-17)$$

α et β sont deux fonctions de la densité relative. Quand la densité relative tend vers 1, α tend vers 0 et β tend vers 3 de sorte que l'équation (1-17) est équivalente à la définition de la contrainte équivalente de Mises. Ce type de critère constitue donc une extension du critère de Mises au cas des matériaux poreux. La formulation qui sera utilisée dans la suite du travail, consiste à poser :

$$\sigma_{eq}^2 = 3cJ_2 + fI_1^2 \quad (1-18)$$

quand $\rho \rightarrow 1$ on a $f \rightarrow 0$ et $c \rightarrow 1$

La figure 1-1 montre l'allure de ce critère dans le plan $I_1 - \sqrt{3J_2}$. Le tenseur des vitesses de déformations irréversibles est alors donné par :

$$\begin{aligned} \dot{\epsilon}_{irr} &= \frac{\partial \Omega}{\partial \tilde{\sigma}} = \frac{\partial \Omega}{\partial \sigma_{eq}} \frac{\partial \sigma_{eq}}{\partial \tilde{\sigma}} \\ &= \frac{1}{\sigma_{eq}} \frac{\partial \Omega}{\partial \sigma_{eq}} \left(\frac{3}{2} c \tilde{s} + f I_1 \dot{\mathbf{1}} \right) \end{aligned} \quad (1-19)$$

En utilisant la relation (1 – 10), on obtient pour la déformation équivalente et le tenseur des vitesses de déformation les expressions suivantes :

$$\begin{aligned}\dot{\epsilon}_{eq} &= \frac{1}{\rho} \frac{\partial \Omega}{\partial \sigma_{eq}} \\ \dot{\epsilon}_{eq} &= \frac{1}{\rho} \sqrt{\frac{2}{3c} \dot{\epsilon}_{irr} : \dot{\epsilon}_{irr} + \frac{1}{9f} (Tr(\dot{\epsilon}_{irr}))^2} \\ \dot{\epsilon}_{irr} &= \rho \frac{\dot{\epsilon}_{eq}}{\sigma_{eq}} \left(\frac{3}{2} c \hat{s} + f I_1 \hat{1} \right)\end{aligned}\tag{1 – 20}$$

où $\dot{\epsilon}_{irr}$ est le déviateur du tenseur des déformations irréversibles $\dot{\epsilon}_{irr}$.

• Des expressions théoriques ont été proposées pour les coefficients c et f . GREEN (1972) fournit les formules suivantes (dans le cas de la plasticité à froid) :

$$\begin{aligned}c &= \left(\frac{3 - 2(1 - \rho)^{1/4}}{3(1 - (1 - \rho)^{1/3})} \right)^2 \\ f &= \frac{1}{4(\ln(1 - \rho))^2}\end{aligned}\tag{1 – 21}$$

HIRSCHVOGEL (1975) en utilisant des modèles de sphères creuses sous pression et de cylindres creux en torsion-pression établit les expressions suivantes :

$$\begin{aligned}c &= \frac{1}{(1 - 3(1 - \rho) + 2(1 - \rho)^{3/2})^2} \\ f &= \frac{1}{3(\ln(1 - \rho))^2}\end{aligned}\tag{1 – 22}$$

Toutefois ces expressions restent assez éloignées des valeurs expérimentales que l'on peut déterminer. Nous verrons par la suite que les approches microscopiques fournissent également de nombreuses formules pour le coefficient f .

• GUENNOUNI (1987), a calculé par des techniques d'homogénéisation les frontières d'écoulement de matériaux hétérogènes à constituants rigides parfaitement plastiques. Ces résultats, dans le cas de matériaux poreux à constituant de type Von Mises, montrent que les surfaces d'écoulement obtenues par calcul numérique peuvent être correctement représentées par les potentiels de GREEN qui donnent une meilleure approximation que ceux proposés par GURSON (1976). GUENNOUNI utilise une cellule de base qui est un carré avec un pore circulaire (figure 1-2) en supposant un état de déformation plane. Ces résultats ont été étendus au cas des matériaux possédant des porosités secondaires (il y a en fait deux classes de pores à deux échelles différentes) (GUENNOUNI, 1988). Dans le cas d'un matériau à un seul type de porosité, la formulation du critère proposée par GUENNOUNI est :

$$F^2 = \left(\frac{Tr(\tilde{\sigma})}{3A} \right)^2 + \left(\frac{\sqrt{3}J_2}{B} \right)^2 \leq \sigma_0^2/3\tag{1 – 23}$$

où σ_0 représente la limite d'écoulement du matériau dense composant la structure poreuse. Les formules proposées pour les coefficients A et B sont :

$$\begin{cases} A = -\ln(\bar{f}) (1 - 1.92\bar{f} + 5.57\bar{f}^2 - 6.04\bar{f}^3) \\ B = \sqrt{3} (1 - 1.33\bar{f}^{0.6}) \\ B = 2.06 \exp(-4.9\bar{f}) - 4.4 \cdot 10^{-2} \\ \bar{f} = 1 - \rho \end{cases} \begin{matrix} \text{si } \bar{f} \leq 0.1236 \\ \text{sinon} \\ \text{porosité} \end{matrix}\tag{1 – 24}$$

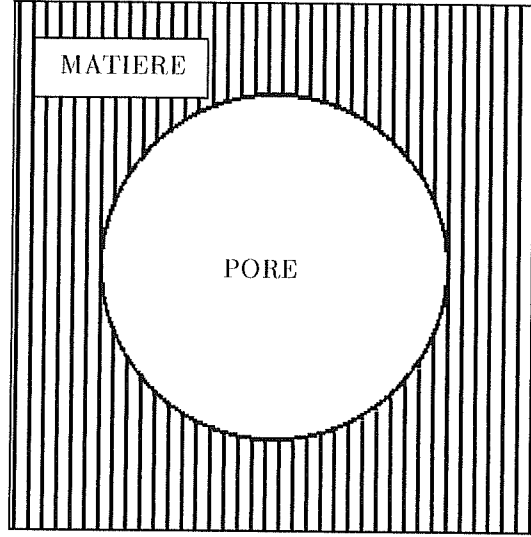


Figure 1-2
Cellule de base trouée considérée par GUENNOUNI (GUENNOUNI, 1987)

Pour comparer les formules de GUENNOUNI à la forme de potentiel proposée par GREEN notons que :

$$c = \frac{3}{B^2} \quad \text{et} \quad f = \frac{1}{3A^2} \quad (1-25)$$

• SHIMA (1976), repris par NOHARA (1988), utilise une formulation un peu différente de l'équation (1-17) en posant :

$$\sigma_{eq} = \frac{1}{a'} \left(3J_2 + \frac{I_1^2}{9a^2} \right)^{1/2} \quad (1-26)$$

quand $\rho \rightarrow 1$ alors $a \rightarrow \infty$ et $a' \rightarrow 1$

nous aurons alors

$$c = \frac{1}{a'^2} \quad \text{et} \quad f = \frac{1}{9a^2 a'^2} \quad (1-27)$$

Il propose les formules empiriques suivantes pour les coefficients a et a' :

$$\begin{cases} a = [a_0(1-\rho)^m]^{-1} \\ a' = \rho^n \end{cases} \quad (1-28)$$

• Il peut être intéressant de définir un coefficient de Poisson apparent (ν_a) pour la déformation irréversible (KUHN, 1971). Dans un essai uniaxial libre nous avons alors :

$$\tilde{\sigma} = \begin{pmatrix} 0 & & \\ & 0 & \\ & & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (1-29)$$

$$\nu_a = -\frac{\dot{\epsilon}_{xx}^{irr}}{\dot{\epsilon}_{zz}^{irr}} = -\frac{\dot{\epsilon}_{yy}^{irr}}{\dot{\epsilon}_{zz}^{irr}}$$

ν_a prend alors les formes suivantes :

$$\begin{aligned} \text{SHIMA} \quad \nu_a &= \frac{1}{2}(1 - 2/9a^2)/(1 + 1/9a^2) \\ \text{GREEN} \quad \nu_a &= (c/2 - f)/(c + f) \\ \text{GUENNOUNI} \quad \nu_a &= \frac{1}{2}(9A^2 - 2B^2)/(9A^2 + B^2) \end{aligned} \tag{1-30}$$

dans tout les cas : $\nu_a \rightarrow 1/2$ quand $\rho \rightarrow 1$

Le fait que ν_a tend vers $1/2$ quand la densité relative tend vers 1, est normal puisqu'un matériau dense est supposé plastiquement (visco-plastiquement) incompressible. Il est par ailleurs raisonnable de penser que $0 \leq \nu_a \leq 1/2$, ce qui revient à dire (en faisant abstraction du frittage naturel) que lorsqu'on comprime un lopin poreux en forgeage, celui-ci ne se rétractera pas radialement (BORDIA, 1988b). On en déduit par exemple que :

$$c \geq 2f \tag{1-31}$$

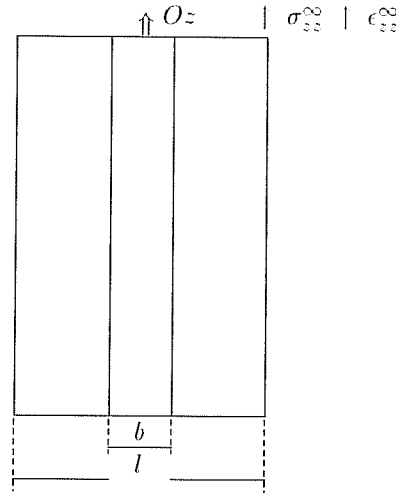
1.3. Lois de comportement des matériaux poreux : approche par l'étude de l'endommagement

La rupture ductile des matériaux métalliques peut être décrite par une succession de trois stades : apparition de cavités autour d'inclusions par décohésion de l'interface, croissance des cavités et coalescence de ces cavités amenant la rupture finale. De même les matériaux travaillant en fluage peuvent voir leurs propriétés altérées par l'apparition et la croissance de cavités par déformation visco-plastique de la matière. Les métallurgistes s'intéressent donc à des matériaux poreux (la porosité restant toutefois faible) et à l'évolution de la porosité en fonction du chargement appliqué. Nous décrirons donc ici les lois de croissance de cavités et les lois d'écoulements proposées par les auteurs de ces études. Toutefois nous ne nous intéresserons pas ici aux critères d'apparition des cavités (nucléation).

1.3.1. Modèles de croissance de cavités par déformation plastique ou visco-plastique

Dans cette partie nous présentons des modèles donnant le taux de croissance de cavités dans un matériau plastique ou viscoplastique en fonction d'un chargement fixé. Ces modèles ne fournissent pas de lois de comportements générales (*i.e.* multiaxiales) et s'appliquent à des configurations particulières ; en outre ils considèrent tous une cavité entourée par un milieu continu dense : ils s'apparentent donc à des modèles de type microscopique (*cf.* chapitre 2.) Toutefois, étant donné que ces modèles ne considèrent pas le détail de la microstructure (grains, joints de grains, ...), qu'ils peuvent fournir une base pour l'écriture des lois de comportement et qu'ils ont pour but de définir des lois macroscopiques de rupture, nous avons choisi de les traiter dans le cadre de la description macroscopique des matériaux poreux.

- **Modèle de McCLINTOCK** : McCLINTOCK (1968) considère un matériau contenant des ensembles de trous cylindriques à section elliptique dont les axes sont parallèles aux directions principales du tenseur des contraintes (par conséquent du tenseur des déformations). Si l'on suppose que les cylindres sont suffisamment éloignés les uns des autres pour que l'on puisse négliger les interactions, le problème mécanique se réduit alors au problème d'un trou cylindrique dans un milieu infini. La rupture se produit quand les demi-axes (a ou b) atteignent la moitié de l'espacement moyen des cylindres (l_a ou l_b). Le

**Figure 1-3**

Problème axisymétrique de McCLINTOCK : géométrie et chargement (McCLINTOCK, 1968)

problème est relativement simple dans le cas d'un matériau de Von Mises rigide parfaitement plastique, sous une sollicitation axisymétrique. La figure 1-3 résume le problème.

On suppose que les déformations et les contraintes selon l'axe Oz sont constantes, et l'on a : $\epsilon_{zz} = \epsilon_{zz}^\infty$ et $\sigma_{zz} = \sigma_{zz}^\infty$ †. McCLINTOCK utilise un champ de déformation cinématiquement admissible, par contre le champ de contraintes ne vérifie pas en tout point l'équation $\sqrt{3}J_2 = \sigma_0$, qui représente la loi de comportement. L'équation d'équilibre ($\overline{div}(\vec{\sigma}) = \vec{0}$) sera par contre vérifiée. L'approche de McCLINTOCK fournit donc une solution approchée. Un des principaux résultats du modèle de McCLINTOCK est de permettre un calcul de la déformation à rupture en fonction des efforts appliqués et de la taille initiale des défauts. La rupture a lieu quand $b = l_0$ (cf. figure 1-3, l_0 représentant le diamètre extérieur initial du cylindre). La déformation à rupture ($\epsilon_{zz} \geq 0$) selon l'axe Oz est alors donnée par :

$$\Delta \epsilon_{zz}^R = \frac{2 \ln(l_0/b_0)}{\sqrt{3} \sinh(\sqrt{3} \sigma_{rr}^\infty / |\sigma_{rr}^\infty - \sigma_{zz}^\infty|) - 1} \quad (1 - 32)$$

McClintock a également conduit ce type de calcul dans le cas d'un matériau de Tresca, dans le cas d'un matériau de Von Mises pour des cylindres de base elliptique. Enfin il étend ces résultats dans le cas de l'écroutissage.

- **Modèle de RICE et TRACEY** : RICE et TRACEY (1969) considèrent un milieu infini rigide-plastique (soit parfaitement plastique ou bien écroutissable) contenant des cavités sphériques. Un calcul de borne supérieure permet d'aboutir au taux de croissance des cavités. Nous donnons ici un résumé des principaux résultats. Soit $\vec{\sigma}^\infty$ le champ de contraintes à l'infini et $\vec{\epsilon}^\infty$ le champ de déformation à l'infini.

† Puisque le matériau étudié est ici de type plastique la notation (\cdot) indique un incrément de déformation.

Les auteurs posent alors :

$$\begin{aligned}\sigma_m^\infty &= \frac{1}{3} Tr(\tilde{\sigma}^\infty) \\ \sigma_{eq}^\infty &= \sqrt{3J_2^\infty} \\ \dot{\epsilon}_{eq}^\infty &= \left(\frac{2}{3} \dot{\epsilon}^\infty : \dot{\epsilon}^\infty \right)^{1/2} \\ v &= -\frac{3\dot{\epsilon}_{II}^\infty}{\dot{\epsilon}_I^\infty - \dot{\epsilon}_{III}^\infty}\end{aligned}\tag{1-33}$$

$\dot{\epsilon}_I^\infty$, $\dot{\epsilon}_{II}^\infty$ et $\dot{\epsilon}_{III}^\infty$ représentent les déformations principales du tenseur des déformations à l'infini, et l'on a : $\dot{\epsilon}_I^\infty \geq \dot{\epsilon}_{II}^\infty \geq \dot{\epsilon}_{III}^\infty$. Dans le cas d'une forte triaxialité, le taux de croissance des cavités (\dot{R}/R , où R est le rayon de la cavité) est donné par les formules suivantes :

$$\begin{aligned}\frac{\dot{R}}{R} &= C(v)\dot{\epsilon}_{eq}^\infty \exp\left(1.5\frac{\sigma_m^\infty}{\sigma_{eq}^\infty}\right) \quad \text{si } \sigma_m^\infty \geq 0 \\ \frac{\dot{R}}{R} &= -C(-v)\dot{\epsilon}_{eq}^\infty \exp\left(-1.5\frac{\sigma_m^\infty}{\sigma_{eq}^\infty}\right) \quad \text{si } \sigma_m^\infty \leq 0 \\ \text{avec } C(v) &\simeq 0.279 + 0.004v\end{aligned}\tag{1-34}$$

L'équation (1-34) fait apparaître le rôle important du taux de triaxialité des contraintes σ_m/σ_{eq} dans l'expression de la vitesse de croissance des cavités. Bien entendu, ce modèle n'intègre pas l'interaction entre les différentes cavités.

- **Modèle de BUDIANSKI** : BUDIANSKI, HUTCHINSON et SLUTSKY (1982) ont proposé un modèle de croissance de cavités elliptiques dans un matériau rigide visco-plastique de Von Mises dans un chargement axisymétrique. Le matériau est soumis à un chargement à l'infini égal à T et ϵ_{zz} selon l'axe Oz et à S et $-1/2\epsilon_{zz}$ radialement. La figure 1-4 résume la configuration étudiée. La cavité elliptique est décrite par l'équation suivante (en coordonnées cylindriques) :

$$\left(\frac{r}{b}\right)^2 + \left(\frac{z}{a}\right)^2 = 1\tag{1-35}$$

Dans le cas d'un matériau newtonien le problème peut être entièrement résolu en utilisant l'analogie élasticité linéaire— visco-plasticité linéaire grâce au formalisme développé par ESHELBY (1957) dans le cas d'une inclusion dans un matériau élastique. Dans ce cas les auteurs étudient de façon systématique l'évolution asymptotique d'une cavité initialement sphérique en fonction du rapport S/T . Selon les cas la sphère tend vers des configurations en aiguille, des cylindres, des sphéroïdes ou des fissures en forme de disque. Quand le matériau n'est pas linéaire, la solution exacte ne peut être déterminée analytiquement. BUDIANSKI et HUTCHINSON (1980) ont proposé une méthode numérique pour résoudre ce problème. Ces différents résultats ont été repris par BANKS-SILLS (1982) pour étudier en compression ($T \leq 0$ et $S \leq 0$) l'évolution d'une sphère vers une forme en aiguille ou en fissures en forme de disque et pour proposer une solution approchée de l'expression de la vitesse de fermeture de la cavité.

Notons que dans le cas d'un cylindre infini ($a = \infty$), on se retrouve dans la même configuration que McClintock. Une autre application du modèle de BUDIANSKI est l'étude de la déformation d'une cavité sphérique ($a = b$) dans un champ de contraintes à symétrie sphérique (i.e. $S = T = -P$). Comme le problème est assez simple à résoudre, il est possible de décrire l'interaction entre cavités en considérant que la cavité est incluse, non dans un milieu infini, mais dans une région sphérique de diamètre extérieur R (cf. figure 1-5).

Le problème de la sphère creuse a été également résolu par WILKINSON et ASHBY (1975) dans le cadre de l'étude du frittage sous pression. Nous utiliserons par la suite une loi de Norton-Hoff sous

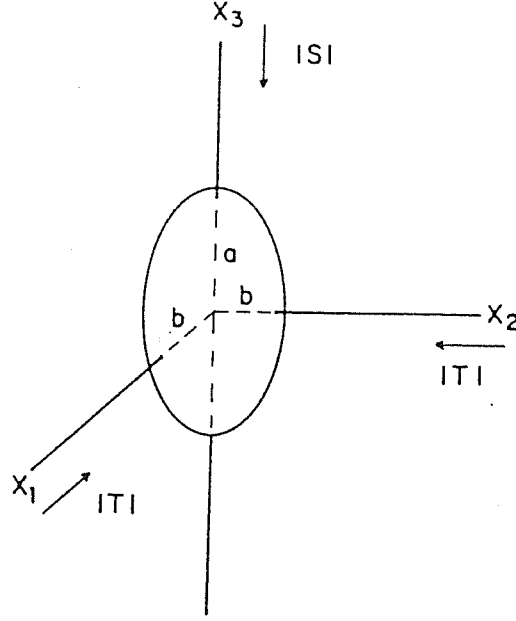


Figure 1-4
Cavité axisymétrique : contraintes à l'infini (BUDIANSKI, 1982)

la forme $\dot{\epsilon}_{eq} = A\sigma_{eq}^n$. Le champ de déplacement est alors purement radial ($\vec{u} = u\vec{e}_r$), de sorte que les tenseurs des déformations et des contraintes sont donnés par :

$$\begin{aligned} \dot{\epsilon}_{rr} &= \frac{\partial u}{\partial r} & \dot{\epsilon}_{\theta\theta} &= \dot{\epsilon}_{\varphi\varphi} = \frac{u}{r} \\ \sigma_{\theta\theta} &= \sigma_{\varphi\varphi} \end{aligned} \quad (1-36)$$

De l'incompressibilité du matériau, on déduit que :

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial r} + 2\frac{u}{r} &= 0 \implies u = \frac{K}{r^2} \\ \text{donc} \quad \dot{\epsilon}_{rr} &= -2\frac{K}{r^3} \quad \text{et} \quad \dot{\epsilon}_{\theta\theta} = \frac{K}{r^3} \end{aligned} \quad (1-37)$$

L'équilibre mécanique ($\overline{\text{div}}(\vec{\sigma}) = \vec{0}$) est donné par :

$$\frac{\partial \sigma_{rr}}{\partial r} + \frac{2}{r}(\sigma_{rr} - \sigma_{\theta\theta}) = 0 \quad (1-38)$$

En utilisant en plus la loi de comportement ($\dot{\epsilon}_{eq} = A\sigma_{eq}^n$), nous calculons alors le paramètre K . En $r = R$, $\sigma_{rr} = -P$, et en $r = a$, $\sigma_{rr} = 0$, on en déduit donc :

$$\begin{aligned} K &= -\text{signe}(P) \frac{A}{2} \frac{(aR)^3}{(R^{3/n} - a^{3/n})^n} \left(\frac{3}{2} \frac{|P|}{n} \right)^n \\ \sigma_{rr}(r) &= -\text{signe}(P) \frac{2n}{3} \left(\frac{2|K|}{A} \right)^{1/n} [a^{-3/n} - r^{-3/n}] \end{aligned} \quad (1-39)$$

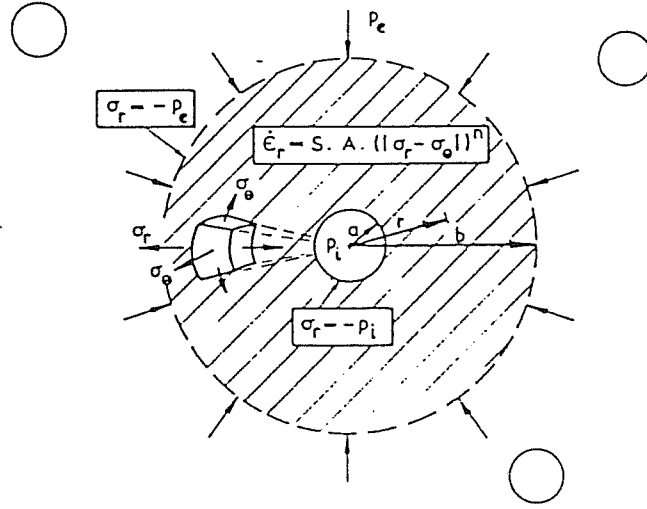


Figure 1-5

Modèle de frittage sous contrainte d'un pore sphérique : géométrie et chargement (WILKINSON, 1975)

La densité relative et son taux de variation sont donnés par :

$$\rho = \frac{R^3 - a^3}{R^3} \quad \longrightarrow \quad \dot{\rho} = 3 \frac{a^3}{R^3} \left(\frac{\dot{R}}{R} - \frac{\dot{a}}{a} \right) \quad (1-40)$$

Toutefois $\dot{a}/a = \dot{\epsilon}_{\theta\theta}(r=a)$ et $\dot{R}/R = \dot{\epsilon}_{\theta\theta}(r=R)$, on en déduit la vitesse de densification $\dot{\rho}$ et le coefficient f du modèle de GREEN :

$$\begin{aligned} \dot{\rho} &= \text{signe}(P) \frac{3A}{2} \frac{\rho(1-\rho)}{(1-(1-\rho)^{1/n})^n} \left(\frac{3|P|}{2n} \right)^n \\ f &= \frac{1}{9} \left[\frac{3}{2} \frac{1-\rho}{\rho(1-(1-\rho)^{1/n})^n} \left(\frac{3}{2n} \right)^n \right]^{2/(n+1)} \end{aligned} \quad (1-41)$$

Le taux de variation volumique de la cavité (BUDIANSKI, 1982) est alors donné par :

$$\frac{\dot{V}}{V} = -\text{signe}(P) \frac{3A}{2} \left(\frac{3|P|}{2n} \right)^n \left(1 - \rho^{1/n} \right)^{-n} \quad (1-42)$$

Notons que WILKINSON et ASHBY rendent également compte de l'effet induit par un gaz contenu dans le pore sphérique et dont la pression augmente quand le volume diminue.

1.3.2. Modèle rhéologique de ROUSSELIER

ROUSSELIER (1987) a développé un modèle rhéologique s'appliquant en particulier à la rupture ductile. La définition de la contrainte équivalente est alors :

$$\sigma_{eq} = \frac{\sqrt{3J_2}}{\rho} + B(\beta)D \exp \left(\frac{I_1}{3\rho\sigma_1} \right) \quad (1-43)$$

D et σ_1 sont deux constantes. β est une fonction qui représente l'endommagement. Par la suite on supposera que : $B(\beta) = \sigma_1(1 - \rho)$. Le tenseur des déformations irréversibles (équation (1-9)) est alors donné par :

$$\dot{\epsilon}_{irr} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \Omega}{\partial \sigma_{eq}} \left\{ \frac{3}{2} \frac{\tilde{s}}{\sqrt{3J_2}} + \frac{(1-\rho)}{3} D \exp\left(\frac{I_1}{3\rho\sigma_1}\right) \mathbf{\tilde{1}} \right\} \quad (1-44)$$

ROUSSELIER n'utilise pas la définition de la déformation équivalente fournie par l'équation (1-10), et considère que l'incrément de déformation plastique est donné par :

$$\dot{\epsilon}_{eq} = \sqrt{\frac{2}{3} \dot{\epsilon}_{irr} : \dot{\epsilon}_{irr}} \quad (1-45)$$

Cette équation implique donc que la déformation résultant de la variation de volume ne provoque aucun écoulement. Il est toutefois possible d'utiliser l'équation (1-10) (ce qui modifie légèrement le modèle) ; on obtient alors les expressions suivantes pour le déviateur et la trace du tenseur des déformations irréversibles :

$$\begin{aligned} \dot{\epsilon}_{irr} &= \frac{3}{2\rho} \frac{\partial \Omega}{\partial \sigma_{eq}} \frac{\tilde{s}}{\sqrt{3J_2}}, & Tr(\dot{\epsilon}_{irr}) &= \frac{1}{\rho} \frac{\partial \Omega}{\partial \sigma_{eq}} (1-\rho) D \exp\left(\frac{I_1}{3\rho\sigma_1}\right) \\ \text{avec } \frac{\partial \Omega}{\partial \sigma_{eq}} &= \frac{\rho \dot{\epsilon}_{eq} \sigma_{eq}}{\Sigma} & (1-46) \\ \text{et } \Sigma &= \frac{\sqrt{3J_2}}{\rho} + \frac{(1-\rho)}{3} D \exp\left(\frac{I_1}{3\rho\sigma_1}\right) \frac{I_1}{\rho} \end{aligned}$$

La contrainte équivalente définie par l'équation (1-43) présente l'inconvénient de n'être pas nulle pour $\tilde{\sigma} = \tilde{0}$, ce qui peut poser problème dans le cas de la visco-plasticité (on pourrait obtenir une déformation sans aucun chargement appliqué). En outre pour les états de compression (i.e. $I_1 < 0$), le terme Σ apparaissant dans l'équation (1-46) peut être nul ou négatif, alors que le terme $\partial \Omega / \partial \sigma_{eq}$ doit rester positif. Pour éviter ces difficultés (dans l'éventualité d'une application du modèle en visco-plasticité) on peut prendre la définition suivante pour la contrainte équivalente :

$$\sigma_{eq} = \text{Max} \left\{ \frac{\sqrt{3J_2}}{\rho} + \sigma_1(1-\rho) D \left[\exp\left(\frac{I_1}{3\rho\sigma_1}\right) - 1 \right], 0 \right\} \quad (1-47)$$

Il existe une zone pour laquelle σ_{eq} est nulle, et où il n'y a pas de déformation. Par ailleurs on peut facilement montrer que la courbe d'équation $\Sigma = 0$ est incluse dans cette zone pour tout σ_1 , ρ et D ; ce qui permet de lever la seconde difficulté (cf. figure 1-6). On introduit ainsi un seuil de fluage qui dépend uniquement de la forme du potentiel et non des lois physiques de déformation ; ceci peut bien entendu poser quelques difficultés. Dans le cas de la plasticité étudié par ROUSSELIER, le problème ne se pose pas du fait de l'existence du seuil de plasticité : le critère s'écrivant : $\phi = \sigma_{eq} - \sigma_0 = 0$.

Le modèle de ROUSSELIER ne permet pas de rendre compte de la densification des produits, en effet d'après l'équation (1-46) (compte tenu de la modification proposée) $Tr(\dot{\epsilon}_{irr}) \geq 0$ pour tout $\tilde{\sigma}$. L'allure de la frontière d'écoulement, illustrée par la figure 1-6, indique également que pour de fortes pressions le matériau poreux se comporte comme un matériau de Von Mises. Notons qu'en cisaillement pur ($I_1 = 0$) le matériau se dédensifie. Nous pouvons donc conclure que le modèle de ROUSSELIER est bien adapté à la modélisation de l'endommagement (effet bénéfique de la pression, endommagement en cisaillement, ...), mais ne peut être appliqué au cas de la compaction isostatique ; la traction isostatique pure représente un point singulier et ne peut être correctement traitée (cf. figure 1-6). Par contre, ce type de potentiel pourrait être utilisé pour rendre compte de la cavitation des céramiques lors de leur déformation en fluage (calcul de la répartition du taux de cavités dans les sections d'éprouvettes de flexion, ...).

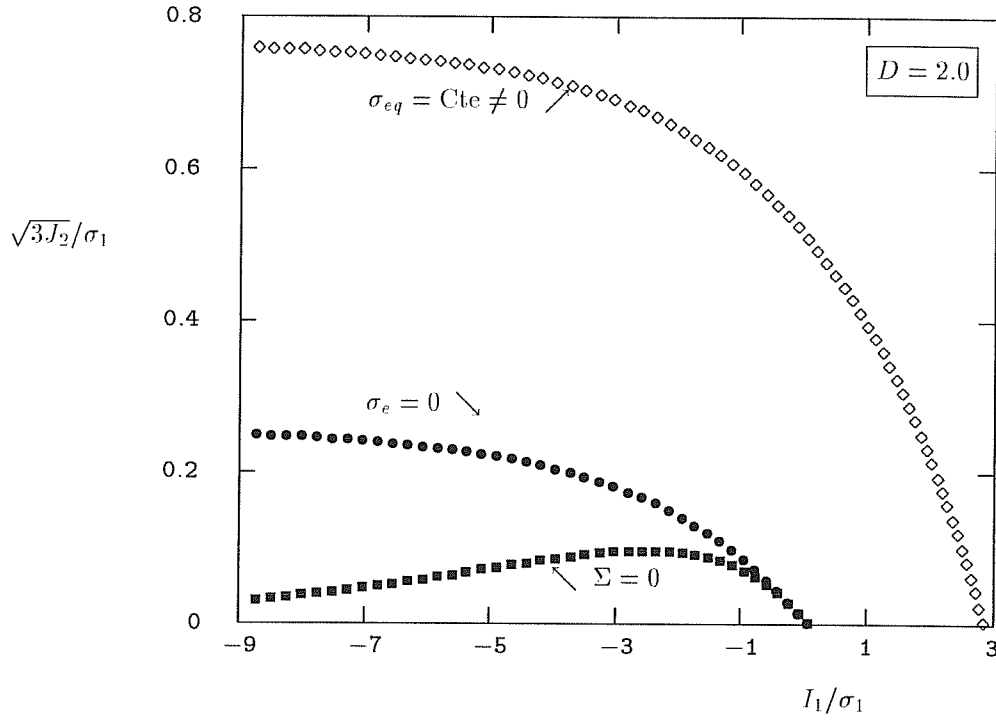


Figure 1-6

Allure du critère de ROUSSELIER dans le plan $I_1/\sigma_1 - \sqrt{3J_2}/\sigma_1$; zone $\sigma_{eq} = 0$ pour le potentiel modifié (équation (1-46)) ; courbe $\Sigma = 0$

1.3.3. Modèle rhéologique de GURSON-TVERGAARD

GURSON (1977) utilise des modèles de sphères et de cylindres de section circulaire pour calculer par une méthode de borne supérieure les critères de plasticité des matériaux poreux dont la matrice est de type rigide parfaitement plastique (limite d'écoulement σ_0). Pour les cylindres le critère proposé prend la forme suivante (\bar{f} représentant la porosité, i.e. $\bar{f} = 1 - \rho$) :

$$\phi = C_{eq} \frac{3J_2}{\sigma_0^2} + 2\bar{f} \cosh\left(\frac{\sqrt{3}Tr(\tilde{\sigma})}{2\sigma_0}\right) - 1 - \bar{f}^2 \quad (1-48)$$

C_{eq} est une fonction qui vaut : $C_{eq} \simeq (1 + 3\bar{f} + 24\bar{f}^6)^2$ en déformations planes et $C_{eq} = 1$ pour le problème axisymétrique. Pour les cavités sphériques la solution proposée par GURSON est :

$$\phi = \frac{3J_2}{\sigma_0^2} + 2\bar{f} \cosh\left(\frac{Tr(\tilde{\sigma})}{2\sigma_0}\right) - 1 - \bar{f}^2 \quad (1-49)$$

Le critère proposé par GURSON a été repris par TVERGAARD et NEEDLEMAN (TVERGAARD, 1984) (BECKER, 1988). La principale modification consiste à utiliser les critères évalués pour un matériau idéal rigide parfaitement plastique, en les appliquant au cas de matériaux réels (i.e. élastiques et écrouissables). Dans les équations (1-48) et (1-49), σ_0 représente alors la limite d'écoulement actuelle du matériau. Par ailleurs TVERGAARD modifie légèrement l'équation (1-49) pour qu'elle puisse mieux représenter les résultats expérimentaux. La forme proposée est alors :

$$\phi = \frac{3J_2}{\sigma_0^2} + 2q_1\bar{f}^* \cosh\left(\frac{q_2Tr(\tilde{\sigma})}{2\sigma_0}\right) - 1 - q_1^2\bar{f}^{*2} \quad (1-50)$$

q_1 et q_2 sont deux constantes, et \bar{f}^* est une fonction proposée (TVERGAARD, 1984) pour rendre compte de la coalescence des cavités lors de la rupture. Initialement $\bar{f}^* = \bar{f}$, mais pour une porosité critique \bar{f}_c la dépendance est changée. La fonction \bar{f}^* est alors exprimée par :

$$\bar{f}^* = \begin{cases} \bar{f} & \bar{f} \leq \bar{f}_c \\ \bar{f}_c + \frac{\bar{f}_u - \bar{f}_c}{\bar{f}_f - \bar{f}_c} (\bar{f} - \bar{f}_c) & \bar{f} \geq \bar{f}_c \end{cases} \quad (1-51)$$

La fonction \bar{f}^* va permettre de tenir compte de la coalescence rapide des cavités. En effet quand \bar{f} tend vers \bar{f}_f (rupture), le matériau n'offre plus aucune résistance. Quand $\bar{f} \rightarrow \bar{f}_f$, la critère doit être vérifié pour $\bar{\sigma} \rightarrow \bar{0}$, tandis que σ_0 tend vers une limite non nulle. Il faut donc (en utilisant l'équation (1-50)) :

$$q_1 \bar{f}_u^* = 1 \quad (1-52)$$

Si on veut vérifier à la fois l'équation (1-50) et $\sigma_0 \neq 0$, il faut $\bar{f}_u^* = 1/q_1$. Réciproquement quand $\bar{f}^* = 1/q_1$ l'équation (1-50) devient :

$$\phi = \frac{3J_2}{\sigma_0^2} + 2 \left[\cosh \left(\frac{q_2 Tr(\bar{\sigma})}{2\sigma_0} \right) - 1 \right] \quad (1-53)$$

la condition $\phi = 0$ ne peut être atteinte que si les deux termes positifs de l'équation (1-53) sont nuls : on aura donc $\bar{\sigma} = \bar{0}$.

TVERGAARD propose les valeurs suivantes pour les coefficients du modèle ajusté (équation (1-50)) : $q_1 = 1.5$, $q_2 = 1.0$, $\bar{f}_c = 0.15$, $\bar{f}_u^* = 0.66$ et $\bar{f}_f = 0.25$.

Une autre modification du potentiel de GURSON a été proposée par RICHMOND (HOM, 1989) ; elle consiste à poser :

$$\phi = \frac{3J_2}{\sigma_{eq}^2} + 2\bar{f}^m \cosh \left(\frac{mI_1}{2\sigma_{eq}} \right) - (1 + \bar{f}^{2m}) = 0 \quad (1-54)$$

où m est compris entre 2/3 et 1. Pour une pression hydrostatique, le potentiel de RICHMOND est équivalent au potentiel de GURSON.

La forme des frontières d'écoulement du critère de GURSON est représentée sur la figure 1-7, notons qu'elle s'apparente à celle du critère de GREEN. L'écoulement plastique est supposé normal. L'incrément de déformation plastique ($\dot{\epsilon}_p$) peut alors être calculé de la façon suivante (NEEDLEMAN, 1984) (on supposera qu'il n'y a pas de nucléation) :†

$$\dot{\epsilon}_p = \dot{\lambda} \frac{\partial \phi}{\partial \bar{\sigma}} \quad (1-55)$$

où $\dot{\lambda}$ est le multiplicateur plastique.

Le critère de GURSON peut être également utilisé en viscoplasticité (OÑATE, 1988). L'équation (1-50) devient alors :

$$\phi = \frac{3J_2}{\sigma_{eq}^2} + 2q_1 \bar{f}^* \cosh \left(\frac{q_2 Tr(\bar{\sigma})}{2\sigma_{eq}} \right) - 1 - q_1^2 \bar{f}^{*2} \quad (1-56)$$

σ_{eq} est la contrainte équivalente qui est définie implicitement par $\phi = 0$. L'écoulement est supposé normal aux équipotentielles visco-plastiques, c'est à dire aux courbes $\sigma_{eq} = \text{constante}$. La direction de l'écoulement est alors donnée par :

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial \bar{\sigma}} \right)_{\sigma_{eq}} = \frac{1}{\sigma_{eq}} \left[\frac{3\bar{s}}{\sigma_{eq}} + q_1 q_2 \bar{f}^* \sinh \left(\frac{q_2 Tr(\bar{\sigma})}{2\sigma_{eq}} \right) \bar{\mathbf{i}} \right] \quad (1-57)$$

† Rappelons qu'en plasticité la notation $(\dot{})$ marque l'incrément et non la dérivée par rapport au temps.

En utilisant la relation (1–10) on obtient alors l'expression du tenseur des déformations visco-plastiques :

$$\begin{aligned}\dot{\epsilon}_{vp} &= \dot{\lambda} \left(\frac{\partial \phi}{\partial \bar{\sigma}} \right)_{\sigma_{eq}} \\ \dot{\lambda} &= \rho \frac{\dot{\epsilon}_{eq} \sigma_{eq}}{\left(\frac{\partial \phi}{\partial \bar{\sigma}} \right)_{\sigma_{eq}} : \bar{\sigma}}\end{aligned}\quad (1-58)$$

Puisque $\dot{\epsilon}_{eq}$ est donnée par la loi de fluage du matériau, et que σ_{eq} est fournie par la résolution de l'équation $\phi = 0$, le tenseur des vitesses de déformation est alors parfaitement défini.

Notons que le potentiel de GURSON–TVERGAARD a principalement été utilisé pour modéliser l'endommagement de matériaux plastiques (éprouvettes entaillées, ...), toutefois il est potentiellement applicable à l'étude de la compaction des poudres contrairement au potentiel de ROUSSELIER ; ainsi MEAR et DURBAN (1989) ont étudié la densification de poudres métalliques durant l'extrusion à froid en utilisant le potentiel de GURSON. Il est par ailleurs possible de faire un développement limité du cosinus hyperbolique de l'équation (1–50) qui devient alors équivalente au potentiel de GREEN ; on obtient alors les valeurs suivantes pour les coefficients c et f :

$$\begin{aligned}c &= \frac{1}{\left(1 - q_1 \bar{f}^*\right)^2} \\ f &= \frac{q_1 q_2^2 \bar{f}^*}{4 \left(1 - q_1 \bar{f}^*\right)^2} \\ f/c &= \frac{1}{4} q_1 q_2^2 \bar{f}^*\end{aligned}\quad (1-59)$$

Notons que l'on obtient bien $c = 1$ et $f = 0$ quand $\rho = 1$.

1.4. Modèles utilisant l'analogie comportement élastique—comportement visco-plastique linéaire

Il existe une analogie formelle entre le comportement élastique et le comportement rigide visco-plastique linéaire. Un matériau élastique étant en général compressible ($Tr(\bar{\epsilon}_e) \neq 0$ si $\nu \neq 1/2$) cette analogie peut être utilisée pour étudier la densification des produits poreux. Bien entendu cette méthode ne peut s'appliquer qu'aux matériaux ayant un comportement linéaire en fluage, ce qui constitue une forte limitation quant à son emploi.

1.4.1. Analogie visco-élastique

Le principe de cette analogie consiste à établir une équivalence formelle entre un matériau visco-plastique linéaire, dont on néglige le comportement purement élastique (matériau rigide) et un matériau visco-élastique. Le tenseur des contraintes est alors donné par :

$$\bar{\sigma}(t) = \int_0^t \tilde{R}(t, \tau) \dot{\epsilon}(\tau) d\tau \quad (1-60)$$

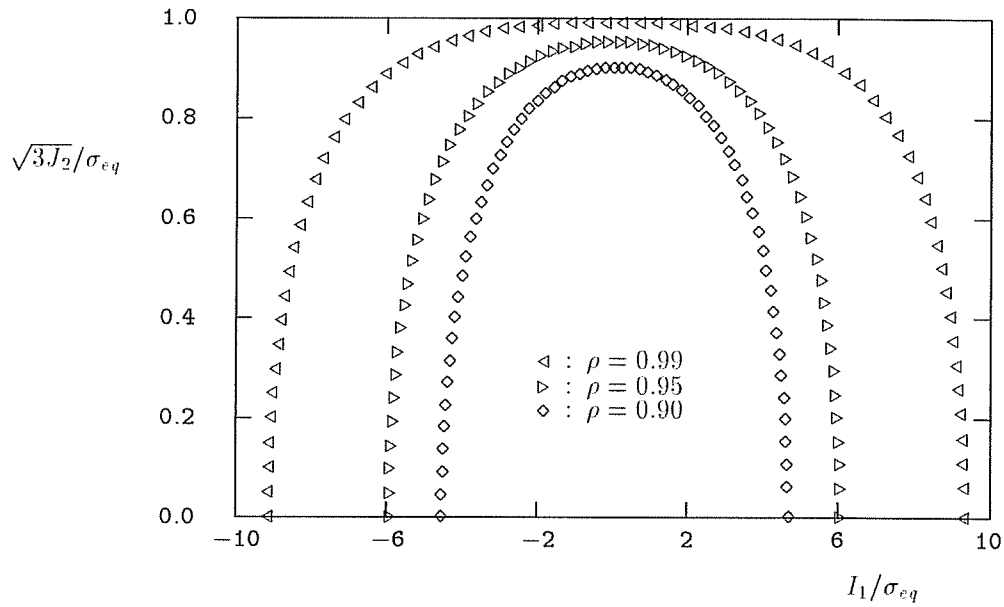


Figure 1-7
Allure du critère de GURSON dans le plan $I_1 - \sqrt{3}J_2$

\tilde{R} est un opérateur linéaire. S'il n'y a pas de vieillissement on a alors : $\tilde{R}(t, \tau) = \tilde{R}(t - \tau)$. Le problème peut alors être traité à l'aide des transformées de Laplace. Pour un matériau isotrope les composantes de cisaillement et de pression sont données par les équations suivantes :

$$\begin{aligned} \tilde{s}(t) &= \int_0^t G_1(t - \tau) \dot{\epsilon} d\tau \\ \frac{1}{3}Tr(\tilde{\sigma}) &= \int_0^t G_2(t - \tau) Tr(\dot{\epsilon}) d\tau \end{aligned} \quad (1 - 61)$$

Dans le cas d'un élément de Maxwell ($G(t)$ ressort et $\eta(t)$ patin visqueux) on a alors :

$$G_1(t) = 2G(t) \exp\left(-\int_0^t G(\tau)/\eta(\tau) d\tau\right) \quad (1 - 62)$$

Il apparaît donc que le paramètre $G_1(t)$ n'a une transformée de Laplace simple que si G et η restent constants. En règle générale lors de la densification, les caractéristiques visco-élastiques d'un matériau se modifient en fonction du temps et de la déformation (BORDIA, 1988a). Toutefois cette méthode a été utilisée, en supposant G et η constants, pour l'étude du frittage de compacts à deux constituants (RAJ, 1984) (BORDIA, 1988d), pour l'étude du frittage de poudre céramique sur un substrat rigide (BORDIA, 1985) et pour la modélisation du frittage de pièces non homogènes en densité (HSUEH, 1986). Il est tout à fait possible de modéliser le frittage en ajoutant une pression de frittage dans ces équations. Notons cependant que malgré des hypothèses très simplificatrices les développements mathématiques restent importants et rendent l'application de cette méthode difficile dans les cas de chargements thermomécaniques complexes (température et contrainte variables).

1.4.2. Analogie élasticité linéaire—visco-plasticité linéaire

La méthode consiste à transformer et à utiliser les équations obtenues en élasticité linéaire, dans le cas d'un matériau dont le comportement est de type rigide visco-plastique linéaire. L'équation (1-15), qui exprime la loi de comportement d'un matériau élastique linéaire, peut être transformée et donne alors (le tenseur des déformations élastiques étant remplacé par le tenseur des vitesses de déformation visco-plastiques) (SCHERER, 1979) :

$$\begin{aligned}\dot{\epsilon}_{vp} &= \frac{1+N}{F} \tilde{\sigma} - \frac{N}{F} \text{Tr}(\tilde{\sigma}) \hat{1} \\ &= \frac{1+N}{F} \tilde{s} + \frac{1-2N}{3F} \text{Tr}(\tilde{\sigma}) \hat{1}\end{aligned}\quad (1-63)$$

Soit η la viscosité du matériau dense, les paramètres N et F/η sont alors des fonctions de la densité relative et représentent la localisation de contrainte induite par la porosité. Il est également possible de représenter le frittage en introduisant une vitesse de déformation non liée à la contrainte appliquée ($\dot{\epsilon}_f$). La vitesse de déformation totale est alors donnée par :

$$\dot{\epsilon}_{vp}^{totale} = \dot{\epsilon}_f + \dot{\epsilon}_{vp}^c \quad (1-64)$$

où $\dot{\epsilon}_{vp}^c$ est donnée par la relation (1-63). La déformation supplémentaire pourra être formellement traitée de la même façon que la dilatation thermique dans le cas d'un matériau thermo-élastique (SCHERER, 1985) (SCHERER, 1987).

Notons enfin que la relation (1-63) est équivalente à l'équation (1-19) (potentiel de GREEN) dans le cas d'un matériau linéaire ($\dot{\epsilon}_{eq} = A\sigma_{eq}$, $A = 1/3\eta$). On a alors :

$$c = \frac{2(1+N)}{3F\rho A} \quad \text{et} \quad f = \frac{1-2N}{3F\rho A} \quad (1-65)$$

En outre si on suppose un retrait isotrope en frittage, i.e. $\dot{\epsilon}_f = \dot{\epsilon}_f \hat{1}$, on peut calculer la pression de frittage qui vaut alors :

$$P_f = -\frac{F}{1-2N} \dot{\epsilon}_f \quad (1-66)$$

1.5. Modèles partiels

Nous présentons ici des modèles de rhéologie de poudre, qui ne prennent en compte que certains types de chargements mécaniques et qui en général ne peuvent être appliqués si l'on a un état de contrainte multiaxial. Ces modèles ont été développés principalement pour l'étude du pressage à chaud.

- **Modèles de pressage à chaud** : Ce type d'essai correspond à la densification dans une matrice : la déformation radiale de la poudre est nulle et la charge est appliquée par un piston (cf. figure 1-8). Dans un matériau poreux les contraintes locales (au niveau des grains) sont plus importantes que la pression appliquée (Pa). On définit alors une contrainte effective dépendant de la porosité et rendant compte de cet effet ; celle-ci peut prendre les expressions suivantes (théoriques ou semi-empiriques) (BRODHAG, 1983) :

$$\sigma_{eff} = \frac{Pa}{1-\bar{f}^q} \quad \text{ou} \quad \sigma_{eff} = Pa(1+p\bar{f}) \quad \text{etc.} \dots \quad (1-67)$$

La contrainte effective ainsi définie, peut être ensuite utilisée dans une loi de fluage ; ce qui permet de calculer une vitesse de densification $\dot{\rho}$. Notons que l'application des potentiels de GREEN ou TVER-GAARD dans le cas du pressage à chaud permet d'aboutir aux mêmes conclusions : on a en coordonnées

cylindriques $\dot{\epsilon}_{rr} = \dot{\epsilon}_{\theta\theta} = 0$, ce qui permet de calculer, dans le cas simple d'une loi de fluage de type Norton-Hoff ($\epsilon_{eq} = A\sigma_{eq}^n$), $\sigma_{\theta\theta}$ et donc $\dot{\epsilon}_{zz}$. Dans le cas du potentiel de GREEN avec pression de frittage on obtient (avec $\sigma_{zz} < 0$) :

$$\sigma_{rr} = \sigma_{\theta\theta} = \frac{(c - 2f)\sigma_{zz} + 6fP_f}{c + 4f} \quad (1 - 68)$$

$$\frac{\dot{\rho}}{\rho^2} = A \left(3 \sqrt{\frac{fc}{4f + c}} \right)^{n+1} |\sigma_{zz} - Pf|^n$$

A titre de comparaison KOVAL'CHENKO (1971) propose la formule suivante :

$$\frac{\rho^{2n}}{(1 - \rho)^{(n+1)/2}} \dot{\rho} = 2^{(1-n)/2} A |\sigma_{zz}|^n \quad (1 - 69)$$

• Séparation des déformations en cisaillement et en densification : Le tenseur des déformations peut être séparé en une partie de cisaillement : $\epsilon_{cis} = \sqrt{2/3} \tilde{\epsilon} : \tilde{\epsilon}$ et en une partie de densification (compression) ou cavitation (traction) $\epsilon_a = Tr(\tilde{\epsilon})$ (RAJ, 1982). Cette séparation peut être particulièrement intéressante en traction, où les mécanismes de cavitation (endommagement) peuvent être différents des mécanismes de déformations par cisaillement. Cette méthode peut être également appliquée à l'analyse de la déformation en forgeage de matériau poreux (cf. figure 1-8). Dans ce cas, il est intéressant de pouvoir mesurer la déformation radiale (ϵ_{rr}) qui n'est, dans le cas de compacts poreux, pas liée simplement à la déformation axiale (ϵ_{zz}) (VENKATACHARI, 1986b) (VENKATACHARI, 1987) (RAHAMAN, 1986). Les quantités conjuguées de $\dot{\epsilon}_{cis}$ et $\dot{\epsilon}_a$ sont la contrainte équivalente de Mises $\sigma_{Mises} = \sqrt{3J_2}$ et la pression $p = -1/3 Tr(\tilde{\sigma})$. Ces quantités peuvent être reliées entre elles par les lois de comportement du matériau. Dans le cas d'un matériau au comportement visco-plastique linéaire, VENKATACHARI (1986b) propose les relations suivantes :

$$\dot{\epsilon}_{cis} = B_{cis} g_{cis}(\rho) \sigma_{Mises} \quad \text{et} \quad \dot{\epsilon}_a = B_a g_a(\rho) p \quad (1 - 70)$$

L'utilisation du potentiel de GREEN dans ce cas donne les résultats suivants :

$$\begin{aligned} \dot{\epsilon}_a &= 3A\rho f |\sigma_{zz}| \longrightarrow g_a(\rho) = 9f\rho \\ \dot{\epsilon}_{cis} &= A\rho c |\sigma_{zz}| \longrightarrow g_{cis}(\rho) = c\rho \\ \text{avec } B_{cis} &= B_a = A \end{aligned} \quad (1 - 71)$$

Le fait que $B_{cis} = B_a$ implique que les mécanismes physiques régissant la déformation par cisaillement et la densification sont les mêmes. Le problème se complique lors d'un essai de pressage à chaud. Il est en effet impossible de mesurer la composante radiale du tenseur des contraintes σ_{rr} . Une possibilité (PANDA, 1988) consiste à effectuer auparavant des essais de forgeage et à déterminer pour chaque densité une relation $\dot{\epsilon}_{cis} = Fluage^c(\sigma_{Mises}, \rho)$. Lors de l'essai de pressage à chaud, on peut mesurer $\dot{\epsilon}_{cis}$, et en utilisant la relation précédente il est alors possible de calculer σ_{Mises} , puis comme $\sigma_{Mises} = |\sigma_{zz} - \sigma_{rr}|$ d'évaluer σ_{rr} . Notons qu'il serait également possible d'utiliser une relation du type $|\dot{\epsilon}_a| = Fluage^a(p, \rho)$ qui permettrait de calculer d'une autre façon σ_{rr} en pressage à chaud puisque $p = -1/3(\sigma_{zz} + 2\sigma_{rr})$. Il serait ainsi possible de vérifier les hypothèses faites par les auteurs en comparant les valeurs de σ_{rr} estimées à partir des deux relations de fluage. Il est toutefois possible d'étendre les relations proposées par PANDA au cas multiaxial en posant :

$$\begin{aligned} \dot{\tilde{\epsilon}} &= \frac{3}{2} \frac{Fluage^c(\sigma_{Mises}, \rho, \dots)}{\sigma_{Mises}} \tilde{s} \\ Tr(\dot{\tilde{\epsilon}}_p) &= \text{signe}(-p) Fluage^a(p, \rho, \dots) \end{aligned} \quad (1 - 72)$$

Il apparait alors clairement qu'il n'existe aucun couplage entre cisaillement et densification, contrairement au cas de potentiels de GREEN ou GURSON.

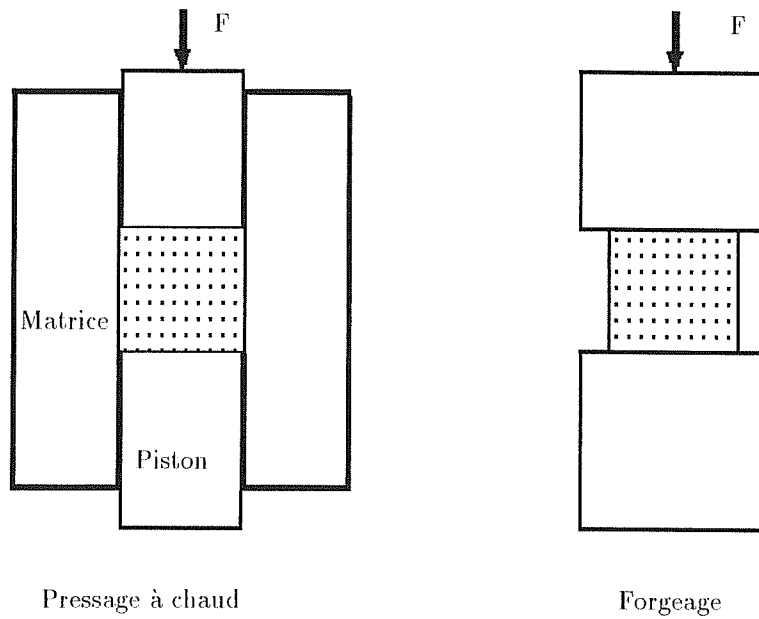


Figure 1-8
Forgeage et pressage à chaud des matériaux poreux

1.6. Choix d'un potentiel

Pour modéliser la mise en forme par compaction isostatique, nous pouvons utiliser deux potentiels : GURSON-TVERGAARD et GREEN. Ces deux potentiels sont comparés à la figure 1-9 dans le plan $I_1/\sigma_{eq} - \sqrt{3J_2}/\sigma_{eq}$. Pour comparer les deux potentiels, nous calculons les paramètres c et f du modèle de GREEN, de sorte que les courbes se confondent en $I_1 = 0$ et $\sqrt{3J_2} = 0$; soit :

$$f = \frac{1}{4 \left[\cosh^{-1} \left(\frac{1 + \bar{f}^2}{2\bar{f}} \right) \right]^2} \quad (1 - 73)$$

$$c = \frac{1}{(1 - \bar{f})^2}$$

Les allures des deux courbes sont très semblables. Le potentiel de GURSON-TVERGAARD possède l'avantage d'avoir été ajusté expérimentalement. Il est cependant fort peu probable, que les ajustements faits lors de l'étude de la rupture ductile puissent s'appliquer au cas de la compaction à chaud de poudre. L'emploi du potentiel de GURSON dans le cas de la CIC, impose donc un nouvel ajustement des paramètres du modèle. En outre ce potentiel, pose certains problèmes purement numériques. Il est en effet nécessaire de résoudre numériquement une équation transcendante pour calculer la contrainte équivalente en visco-plasticité ; il devient alors impossible de calculer analytiquement les matrices de rigidité élémentaires lors du calcul par éléments finis *etc.* ; en outre lors de la détermination des lois de comportement, on se trouve confronté aux mêmes types de problèmes. Pour ces raisons, il semble donc préférable d'utiliser le potentiel de GREEN dont l'emploi est beaucoup plus facile, à la fois pour le calcul numérique et la détermination des paramètres rhéologiques. Dans la suite de ce travail, nous utiliserons donc le potentiel de GREEN pour étudier le comportement des différents matériaux étudiés. Bien entendu, l'emploi d'un

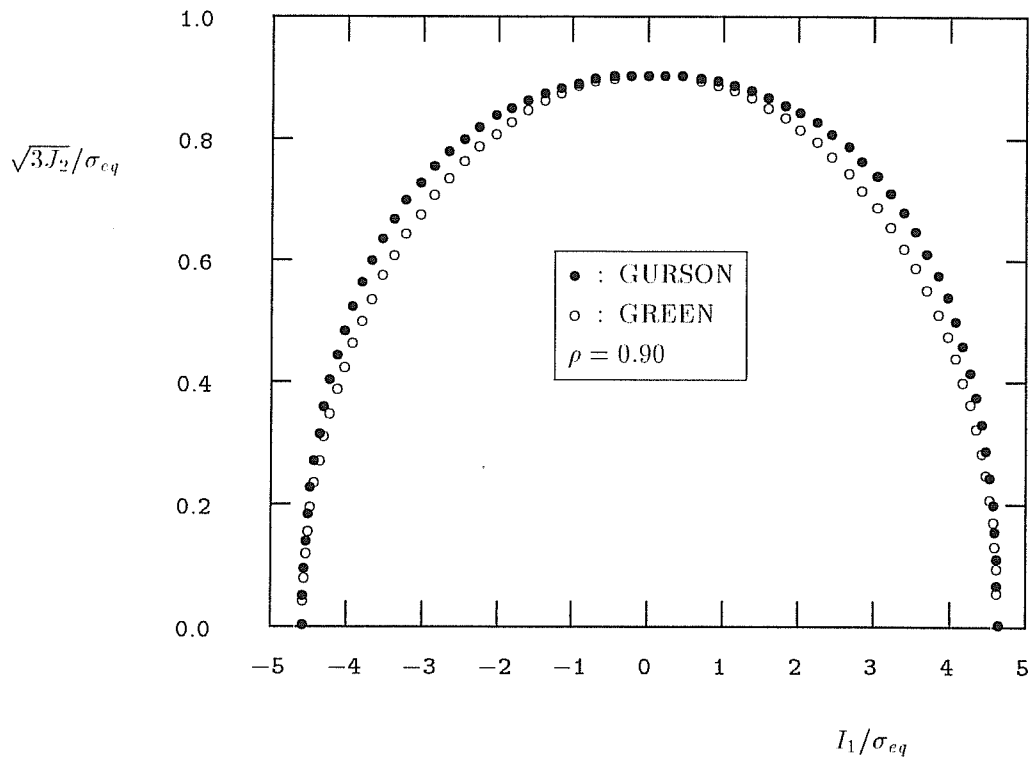


Figure 1-9
Comparaison des potentiels de GREEN et GURSON

potentiel doit se faire dans le domaine de contraintes étudié pour sa détermination : il serait illusoire d'utiliser un modèle en cisaillement pur si celui-ci a été ajusté avec des essais de pressage à chaud ou de forgeage.

1.7. Propriétés thermo-élastiques des matériaux poreux

Dans le calcul de simulation des cycles de CIC, nous avons besoin des variations des propriétés thermo-élastiques des matériaux en fonction de la densité relative.

- Module d'Young et coefficient de Poisson

De nombreuses formules empiriques ou semi-empiriques ont été proposées pour rendre compte de la variation du module d'Young en fonction de la porosité (MANNING, 1969) (WANG, 1984a-b) (PHANI, 1987a) (PHANI, 1987b) (HASHIN, 1962) :

$$\begin{aligned}
 E/E_0 &= 1 - c_1 \bar{f} \\
 E/E_0 &= \exp(c_1 \bar{f}) \\
 E/E_0 &= 1 - \frac{c_1 \bar{f}}{1 + (c_1 - 1)\bar{f}} \\
 E/E_0 &= 1 - c_1 \bar{f} + c_2 \bar{f}^2 \\
 E/E_0 &= (1 - c_1 \bar{f})^{c_2} \quad \dots
 \end{aligned}
 \tag{1-74}$$

c_1 et c_2 sont des constantes. E_0 représente le module d'Young du matériau dense. En règle générale, l'extrapolation des équations précédentes montre que la densité pour laquelle E s'annule, varie entre 40 et 60%. Nos données expérimentales peuvent toutes être représentées par les équations précédentes ; compte tenu du petit nombre d'essais, il est impossible de choisir une équation particulière. Dans la suite du travail, on supposera en outre que E/E_0 est une fonction de la densité relative seule ; la valeur du module d'Young pour les températures différentes de la température ambiante, sera donnée par la formule suivante :

$$E(\rho, T) = E_0(T) (E/E_0)(\rho) \quad (1 - 75)$$

la fonction $E_0(T)$ pouvant être trouvée dans la littérature.

Les données relatives au coefficient de Poisson (ν) sont plus rares. MANNING *et col.* (1969) rapportent, sur des oxydes de terres rares, que ce paramètre varie peu en fonction de la porosité. Ceci est en bon accord avec nos mesures (*cf.* partie 2.).

• Coefficient de dilatation thermique, chaleur massique et conductivité thermique

Le coefficient de dilatation thermique ne dépend pas de la porosité (on montre, par exemple, facilement qu'une sphère creuse se dilate de la même façon qu'une sphère pleine). La chaleur massique du matériau poreux est égale à la chaleur massique du matériau dense multipliée par la densité relative. Le cas de la conductivité thermique est plus complexe. Dans un matériau poreux, le transport de chaleur peut se faire par conduction dans la matière ou par rayonnement à travers des pores. LOEB (1954) propose la formule suivante dans le cas d'un matériau isotrope :

$$\frac{\lambda_p}{\lambda} = 1 - \bar{f} \frac{1 - \beta}{1 + \beta \frac{1 - \bar{f}}{\bar{f}}} \quad (1 - 76)$$

avec

$$\beta = \frac{4\gamma \epsilon \sigma \kappa T^3}{\lambda} \quad (1 - 77)$$

λ : conductivité thermique du matériau dense

λ_p : conductivité thermique du matériau poreux,

γ : facteur géométrique rendant compte de la forme et de la géométrie des pores

σ : constante de Stefan

ϵ : émissivité des pores

κ : dimension des pores.

Si $\beta \ll 1$, le transfert de chaleur par rayonnement est faible par rapport au transfert de chaleur par conduction ; on obtient alors :

$$\frac{\lambda_p}{\lambda} = 1 - \bar{f} = \rho \quad (1 - 78)$$

LI *et col.* (1987) proposent d'utiliser la formule suivante :

$$\frac{\lambda_p}{\lambda} = (1 - \bar{f})^m = \rho^m \quad (1 - 79)$$

qui est équivalente à la précédente avec $m = 1$. Faute de données expérimentales ou bibliographiques sur la conductivité thermique de Al_2O_3 poreuse, c'est cette dernière forme que nous utiliserons.

2. Rhéologie des matériaux poreux : approche microscopique

Dans cette partie nous décrivons les modèles microscopiques de densification des milieux poreux par frittage naturel (*i.e.* sans chargement mécanique externe) et de frittage sous contrainte. Seuls les modèles les plus significatifs ou les plus récents sont exposés. Nous proposons également un modèle de frittage qui permet notamment d'étudier les interactions entre porosités de tailles différentes. Nous confrontons enfin ces différents modèles en comparant les valeurs des coefficients macroscopiques du modèle de GREEN (*cf.* chapitre 1.2.) qu'ils permettent de calculer (coefficients c et f , pression de frittage P_f).

2.1. Modèles de frittage naturel

- Modèle de COBLE

COBLE (1961a) considère trois phases distinctes au cours du frittage (la figure 2-1 illustre ses trois phases) :

- La phase initiale au cours de laquelle les liaisons entre particules se forment par croissance de cous (*cf.* figure 2-1). Les grains sont alors représentés par des sphères de tailles identiques. On considère habituellement que cette phase a lieu pour des densité relatives variant entre 0.5 et 0.6.
- La phase intermédiaire durant laquelle la porosité se situe aux joints triples entre grains. La porosité se présente alors sous forme de canaux cylindriques. Les grains sont représentés par des cube-octaèdres de Kelvin.
- La phase finale durant laquelle la porosité occupe les coins des grains. Chaque pore est alors entouré par quatre grains. La description des grains est identique à celle de la phase intermédiaire. En outre lors de cette dernière phase, les pores peuvent quitter le joint et pénétrer dans le grain (HSUEH, 1982)

Par ailleurs Coble considère pour la phase intermédiaire et la phase finale, deux mécanismes de diffusion possibles : diffusion de lacunes en volume ou au joint de grain. La courbure de l'interface grain/pore augmente en effet la concentration de lacunes autour des pores ; il en résulte un transfert de matière qui amène le frittage. L'augmentation de la concentration de lacunes ΔC à l'interface grain/pore vaut :

$$\Delta C = \frac{\alpha C_0 \gamma_s \Omega_v}{k_B T R_p} \quad (2-1)$$

C_0 est la concentration en lacunes pour une interface grain/pore plane, γ_s est l'énergie de surface, Ω_v le volume des lacunes, k_B la constante de Boltzman et R_p le rayon des pores. Le coefficient α vaut 1 pour les pores cylindriques et 2 pour les pores sphériques. Le flux de lacunes par unités de surface est alors proportionnel à ΔC . Les équations régissant l'évolution de la densité relative sont alors données dans le cas du stade intermédiaire par les formules suivantes :

$$\begin{aligned} \text{Diffusion en volume} \quad \dot{\rho} &= \frac{K_1 D_v \gamma_s \Omega_v}{k_B T G^3} \\ \text{Diffusion aux joints de grains} \quad \dot{\rho} &= \frac{K_2 (D_b \delta_b) \gamma_s \Omega_v}{k_B T G^4} \frac{1}{\sqrt{1-\rho}} \end{aligned} \quad (2-2)$$

D_v représente le coefficient de diffusion en volume, D_b le coefficient de diffusion au joint de grain, δ_b l'épaisseur du joint de grain et G la taille de grain. K_1 et K_2 sont deux constantes qui dépendent de la

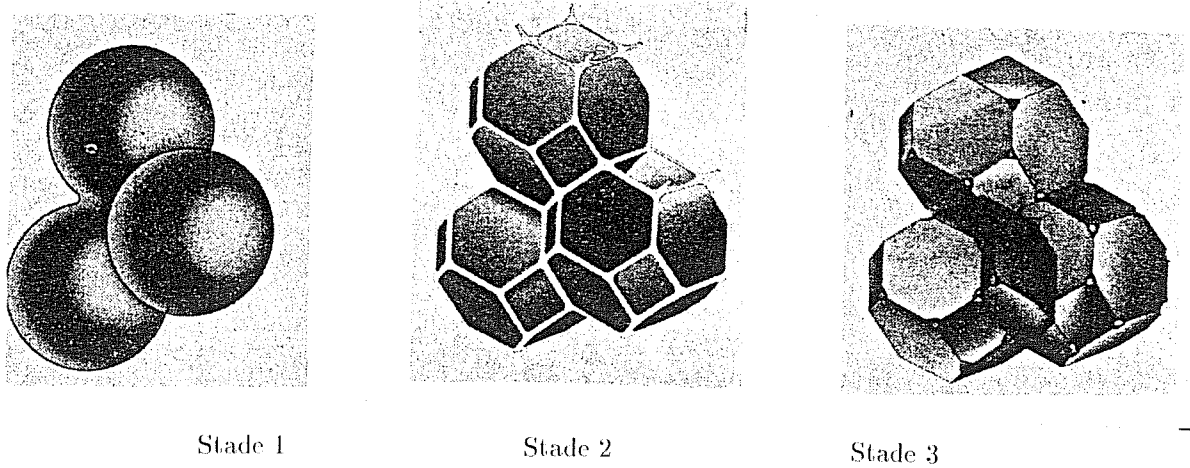


Figure 2-1
Les trois stades du modèle de frittage de COBLE

géométrie du modèle (GENUIST, 1987). Dans le stade final du frittage on obtient pour la diffusion en volume une expression semblable à celle de l'équation (2-2). COBLE suppose par ailleurs que chaque sommet du cube-octaèdre est occupé par un pore ; il est possible de faire le même calcul avec un nombre variable de pores (ZHAO, 1988a). On a alors dans le cas de la diffusion en volume (N étant le nombre de sommets du grain occupé par un pore $N \leq 24$) :

$$\dot{\rho} = \frac{4N\pi D_v \gamma_s \Omega_v}{k_B T G^3} \quad (2-3)$$

- Modèles de croissance de cous

Le phénomène de croissance des cous (cf. modèle de COBLE) représente la phase du frittage durant laquelle les ponts entre particules se créent. On considère en général un modèle à deux sphères qui sont initialement tangentes. Il se forme ensuite une surface de contact (de rayon x) entre les deux sphères, qui sont alors raccordées entre elles par un "cou". Les rayons de courbure de cette zone sont alors x et r . En règle générale $x \gg r$. La figure 2-2 résume la géométrie du modèle. On peut en outre supposer que les sphères restent tangentes et que le cou se forme par apport externe de matière ou que les deux sphères s'interpénètrent et que l'excès de matière forme le cou (modèle à sphères sécantes ou à sphères tangentes). Les différentes courbures provoquent des gradients de densité de lacunes ou de pression autour de la structure qui vont entraîner à leur tour des mouvements de matière. Dans la zone du cou, il existe un excès de lacunes (ΔC) qui vaut (KUCZYNSKI, 1959) :

$$\Delta C = \frac{\gamma_s \Omega_v C_0}{k_B T} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{x} \right)$$

par ailleurs comme $x \gg r$

$$\Delta C \simeq \frac{\gamma_s \Omega_v C_0}{k_B T r} \quad (2-4)$$

Sur les autres parties de la sphère il existe un défaut en lacunes qui vaut :

$$\Delta C = -\frac{2\gamma_s \Omega}{k_B T R} \quad (2-5)$$

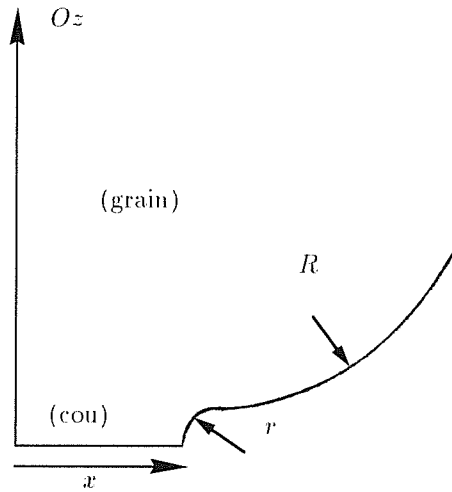


Figure 2-2
Géométrie du modèle de croissance de cous

De la même façon on peut considérer qu'il s'exerce sur les surfaces externes une pression qui vaut alors :

$$\begin{aligned} P &\simeq -\frac{\gamma_s}{r} \quad \text{dans la zone du cou} \\ P &= \frac{2\gamma_s}{R} \quad \text{ailleurs} \end{aligned} \quad (2-6)$$

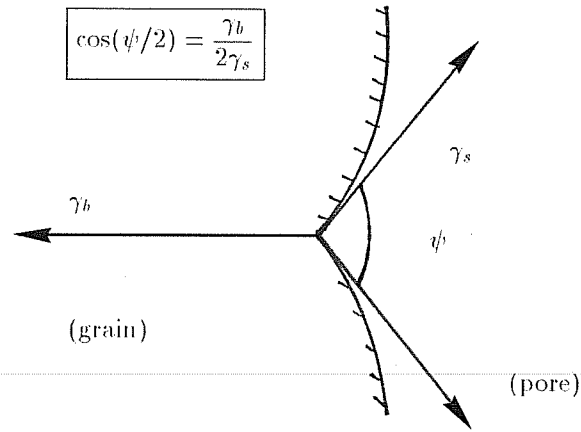
Il est alors possible d'exprimer la loi de croissance du cou en supposant un mode de transport de la matière. Différents mécanismes ont été proposés (CIZERON, 1968) : mécanisme d'évaporation—condensation, diffusion superficielle, diffusion en volume, diffusion intergranulaire, fluage, . . . De façon générale les lois obtenues lient le rayon de la zone de contact x au temps t selon l'équation suivante :

$$\left(\frac{x}{R}\right)^n = \left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)^{2n} = \frac{K(T)}{R^m} t \quad (2-7)$$

où ΔL représente la variation macroscopique de hauteur de l'échantillon et L_0 sa longueur initiale (COBLE, 1959). L'équation (2-7) permet théoriquement de déterminer les mécanismes microscopiques responsables du frittage à partir du comportement macroscopique de la poudre, car ceux-ci sont caractérisés par un coefficient n particulier (JOHNSON, 1963). Notons par ailleurs que les mécanismes de type diffusion superficielle ou évaporation—condensation ne permettent pas d'expliquer le retrait observé lors du frittage puisqu'ils ne modèlisent qu'un arrangement local de matière (modèle de sphères tangentes). Ils peuvent par contre influencer la cinétique de densification dans le cas d'un frittage dans un gradient thermique durant lequel les déplacements par voie gazeuse, par exemple, peuvent se faire sur de grandes distances (SEARCY, 1987).

Par ailleurs, l'hypothèse des cous peut également être discutée. En effet les modèles de croissance de cous ne tiennent pas compte de l'existence d'un joint de grain entre les deux sphères. Il se crée alors un équilibre des tensions de ligne provenant des énergies de surface γ_s et de joint de grain γ_b . Cet équilibre crée un angle vif entre les deux surfaces des grains de part et d'autre du plan de joint de grain (figure 2-3). L'angle diédral ψ est alors donné par :

$$\cos(\psi/2) = \frac{\gamma_b}{2\gamma_s} \quad (2-8)$$

**Figure 2-3**

Equilibre des tensions de ligne du système pore—grain—joint de grain

Ce type de géométrie est par ailleurs bien observé sur les produits frittés comme le montre la figure 2-4.

- Simulation numérique du frittage

Une autre limitation du modèle à deux sphères est qu'il ne prend pas en compte les interactions entre les particules. Les simulations numériques du processus de retrait ont en effet montré qu'il apparaît lors du frittage d'un ensemble de sphères dont les positions sont aléatoires, des contraintes très localisées (LEU, 1988). On suppose que la loi de frittage de deux sphères peut s'exprimer sous la forme suivante (ROSS, 1982) :

$$\dot{L} = L^a \exp(bL + c) \quad (2-9)$$

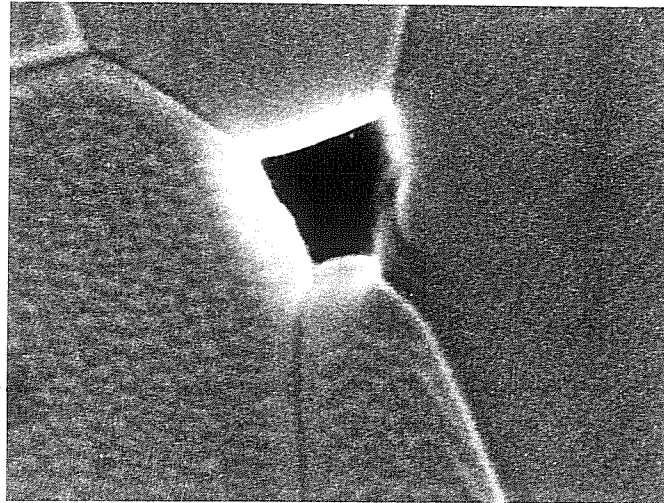
où L est la distance séparant les centres des deux sphères, et a , b et c des constantes. Si l'on suppose ce seul type de déplacement, il n'est pas possible de construire pour une distribution aléatoire des positions des particules, un champ de déplacement des centres des sphères qui soit admissible. Il apparaît donc des contraintes entre les sphères, qui génèrent des déformations par fluage ; avec ce type de loi de comportement on peut alors calculer un champ de déplacement cinématiquement admissible. Sur chaque contact, les réactions entre particules peuvent être séparées en une composante normale T_n et une composante tangentielle T_t . Chacune des composantes engendre une déformation normale $\dot{\epsilon}_n$ ou tangentielle $\dot{\epsilon}_t$. On peut supposer les relations suivantes entre forces et déformations (JAGOTA, 1988a-b) :

$$T_n = \eta_n \dot{\epsilon}_n \quad T_t = \eta_t \dot{\epsilon}_t \quad (2-10)$$

où η_n et η_t sont des viscosités. Notons en outre que les résultats de la simulation numérique sont en bon accord avec les expériences qui ont été réalisées sur des arrangements bidimensionnels de sphères de verre (LININGER, 1987) ou de cuivre (WEISER, 1986).

- Rôle de la morphologie des pores

On distingue en général plusieurs types pores dans un compact poreux se frittant. Les pores de petite taille (*i.e.* inférieure à la taille de grain) qui occupent les coins des grains (COBLE, 1961a) (ZHAO, 1988a) ou les plans de joints (HSUEH, 1982). Par ailleurs il existe des pores de grande taille (*i.e.* supérieure à la taille de grain) (KINGERY, 1965a) (EVANS, 1986a) (ZHAO, 1988b). La figure 2-5 illustre les deux



— 2 μm

Figure 2-4
Porosité et illustration de l'équilibre des tensions de lignes (Al_2O_3)

types de porosités. Il a été reporté que les grands pores ne peuvent se fritter (à la limite ils auraient tendance à s'agrandir) (KINGERY, 1965a). KINGERY propose en effet un modèle de description des pores que l'on peut formuler de la façon suivante : Soit n_p le nombre de grains qui débouchent sur un pore, on suppose que le pore est globalement sphérique et qu'il est inscrit dans une sphère de rayon L_i , les interfaces grain/pore ayant une courbure R_p (figure 2-6). Chaque grain est alors inclus dans un cône dont l'angle solide Ω_p vaut :

$$\Omega_p = \frac{4\pi}{n_p} \quad \text{---} \quad \theta = \arccos(1 - 2/n_p) \quad (2-11)$$

On a alors $\alpha = \pi/2 - \psi/2 - \theta$, où ψ est l'angle diédral donné par l'équation (2-8). Le rayon de courbure est alors lié au rayon de la sphère circonscrite par la formule suivante :

$$L_i = -\frac{\sin(\alpha)}{\sin(\theta)} R_p \quad (2-12)$$

KINGERY (1965a) propose une formule légèrement différente qui donne sensiblement les mêmes résultats que celle qui est proposée ici (cf. tableau 2-1). Il apparaît alors que pour $\theta = \pi/2 - \psi/2$ la courbure de l'interface s'inverse et que dans ce cas la pression superficielle induite par la courbure, aura tendance à repousser l'interface. Pour chaque angle diédral ψ , il existe donc un nombre critique n_p^{crit} de grains débouchant sur le pore, au-delà duquel le pore ne peut pas fritter. n_p^{crit} vaut :

$$n_p^{crit} = \frac{2}{1 - \cos\left(\frac{\pi - \psi}{2}\right)} \quad (2-13)$$

On peut donc conclure que si une structure contient des grands pores seul un grossissement de grains (en diminuant n_p) peut amener la densification totale. Toutefois le grossissement de grain ralentit la densification : il y a donc un compromis à trouver pour le cycle de frittage (ZHAO, 1988b).

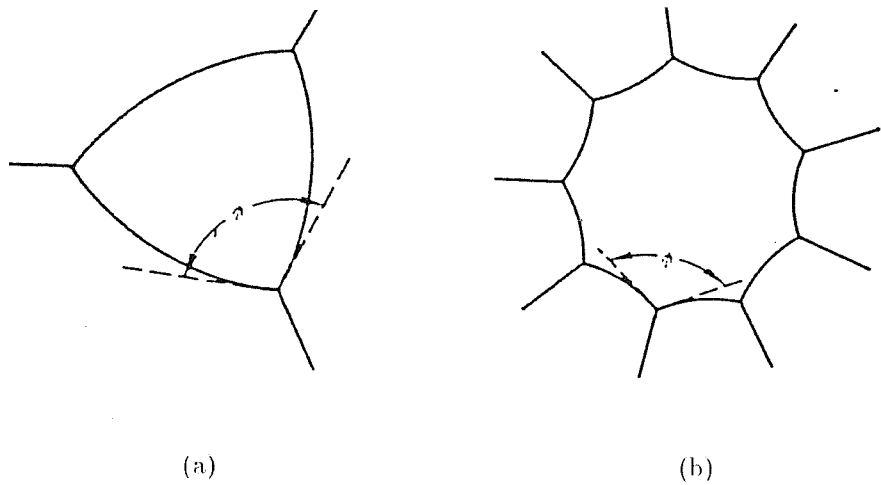


Figure 2-5
Schéma de principe des petits (a) et grands pores (b)

n_p	2	3	4	6	8	12	20	30
équation (2 – 12)	0.91	0.76	0.66	0.53	0.43	0.27	0.03	–.19
KINGERY (1965a)	0.91	0.66	0.61	0.48	0.32	0.23	–.20	< 0

Table 2 – 1
Rapport R_p/L_i pour $\psi = 130^\circ$
Comparaison de l'équation (2 – 12) avec les valeurs proposées par KINGERY

Remarquons toutefois que si la description proposée par KINGERY tient compte de l'équilibre des tensions de ligne pour analyser la géométrie des pores, elle n'en tient plus compte pour analyser leur stabilité. Il convient en effet de ne pas négliger les tensions de ligne des joints de grains qui tendent à fermer le pore. EVANS (1986a) propose un modèle qui prend en compte à la fois l'effet de dédensification dû aux surfaces concaves (*i.e.* grains aboutissant sur un pore), et de densification dû aux tensions de ligne des joints de grain. EVANS considère alors que le pore est soumis lors du frittage à une pression isostatique équivalente qui vaut à peu près :

$$P_{eq} \simeq 2\gamma_b/G + 2\gamma_s/R_c \tag{2 – 14}$$

R_c est le rayon de courbure de l'interface grain/pore et est compté négativement quand cette interface est concave (cas des grands pores). En règle générale P_{eq} est positive, ce qui implique que le pore même

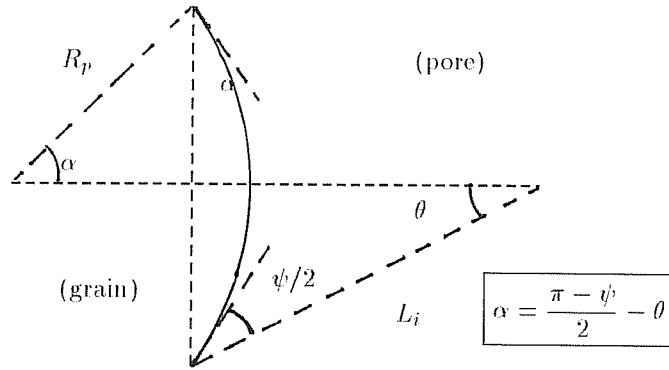


Figure 2-6
Description géométrique de l'interface grain/pore

s'il est grand, peut se refermer.

2.2. Modèles de densification par compaction isostatique à chaud

Le principal modèle microscopique de la compaction isostatique à chaud a été proposé par ARZT (pour la description géométrique) et ASHBY (pour la prise en compte des mécanismes de déformation). Nous le présentons succinctement ici, ainsi que certaines modifications apportées par d'autres auteurs.

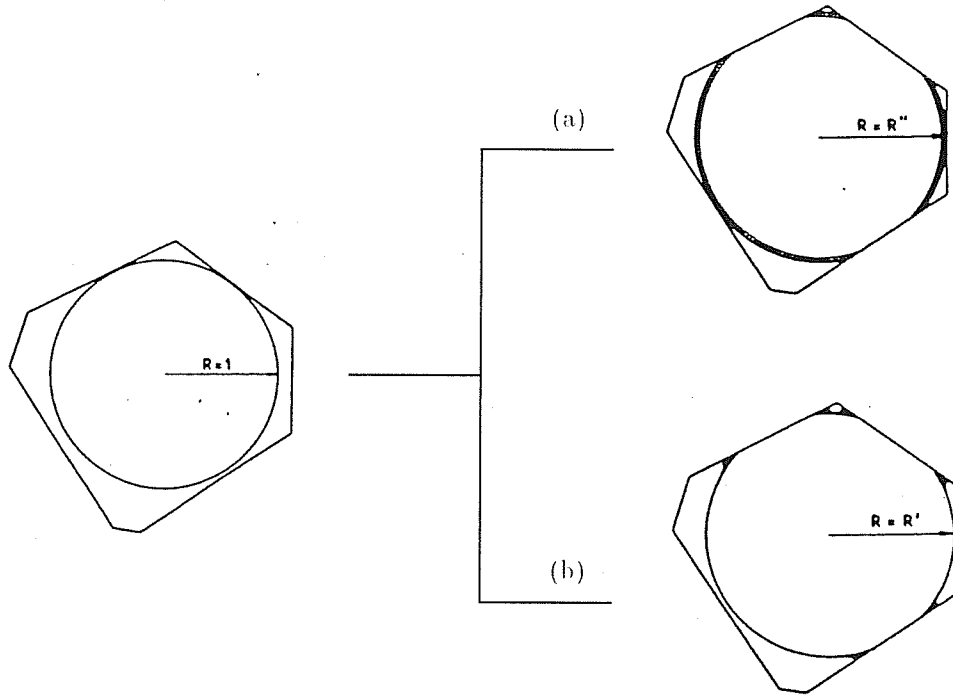
• Description géométrique de ARZT

ARZT (1982) constate que les modèles de densification fondés sur des assemblages réguliers de sphères (par exemple les modèles à deux sphères) ne tiennent pas compte de la nature aléatoire de la répartition des particules dans un compact poreux. Pour tenir compte de ces effets ARZT propose un modèle dans lequel les particules sont figurées par des sphères de même rayon R disposées selon un empilement aléatoire dense. La distribution statistique moyenne de particules autour d'une particule fixée, est donnée par la fonction $G(r)$: soit une sphère de rayon r centrée sur une particule, $G(r)$ représente alors le nombre de particules dont le centre se trouve à l'intérieur de cette sphère (nombre de coordination). La fonction $G(r)$ est correctement approximée par la formule suivante :

$$\begin{cases} G(r) = 0 & \text{si } r < 2R \\ G(r) = Z_0 + C \left(\frac{r}{2R} - 1 \right) & \text{si } r \geq 2R \end{cases} \quad (2-15)$$

On a $Z_0 = 7.3$ et $C = 15.5$. Notons en outre qu'un empilement aléatoire dense a une densité relative à cru égale à 0.64 .

Pour modéliser la densification, on considère que les particules sont inscrites dans des polyèdres de Voronoï. La perte de volume peut être représentée comme une réduction des polyèdres ou comme un gonflement des sphères. Au cours du processus de densification il apparaît alors de nouveaux contacts entre particules (selon la fonction $G(r)$) qui n'étaient pas pris en compte par les modèles considérant un arrangement périodique de particules. Les différentes sphères s'interpénètrent (modèle des sphères sécantes) ; la matière en excès peut alors se répartir de deux façons différentes selon le mode de déformation

**Figure 2-7**

Géométrie du modèle de ARZT : la densification est modélisée par la croissance de la particule initiale dans sa cellule de Voronoï. L'excès de matière est alors soit redistribué de manière homogène sur les parties encore libres de la particule (a), soit réarrangé sous forme de cous dans les zones de contact (b).

envisagé. La première solution consiste à augmenter le diamètre des sphères (figure 2-7 (a)), et la seconde à créer des cous entre les particules (figure 2-7 (b)),

Le processus de densification décrit précédemment peut s'appliquer durant une première phase de frittage. Pour les densités élevées ($\rho > 0.9$), on considère que la porosité, représentée par des sphères, occupe les sommets des grains figurés par des cube-octaèdres de Kelvin (ARZT, 1983a). †

• Problème mécanique

Pour une géométrie fixée, il convient d'estimer la pression effective qui s'exerce sur les particules en fonction de la densité relative. Les approximations des formules de ARZT permettent d'aboutir à des expressions simplifiées des différentes variables du modèle (HELLE, 1985) (LI, 1987). Lors du stade initial ($\rho_0 < \rho < 0.9$), la pression effective prend la forme suivante :

$$P_{eff} = \frac{P_{vic}(1 - \rho_0)}{\rho^2(\rho - \rho_0)} \quad (2 - 16)$$

Lors du stade final ($\rho > 0.9$), le problème revient à traiter le cas d'un pore soumis à une pression externe (WILKINSON, 1975) (MACKENZIE, 1949), le rayon du pore étant relié à la densité par la formule

† Notons que le modèle de ARZT-ASHBY ne comporte que deux stades, alors que celui de COBLE en comporte trois

suivante :

$$R_p = R \left(\frac{1-\rho}{6} \right)^{1/3} \quad (2-17)$$

• Frittage naturel

Bien que lors de la densification par CIC on puisse généralement négliger le frittage naturel, le modèle proposé par ARZT et ASHBY peut en rendre compte. Durant le stade initial, on peut reprendre la description géométrique des modèles de croissance de cous (cf. chapitre 2.1.). Les rayons de courbures principaux du cou sont alors donnés par (HELLE, 1985) :

$$\begin{aligned} x &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{\rho - \rho_0}{1 - \rho_0} \right)^{1/2} R \\ r &= R(\rho - \rho_0) \\ P_f &\simeq \gamma_s \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{x} \right) \end{aligned} \quad (2-18)$$

Durant la phase finale la pression de frittage est simplement donnée par :

$$P_f = \frac{2\gamma_s}{R_p} \quad (2-19)$$

où R_p est donné par la formule (2-17).

• Mécanismes de déformations

Différents mécanismes de déformation sont pris en compte par le modèle de ARZT : plasticité instantanée, fluage en loi puissance, densification par diffusion entre particules. Il convient ici de distinguer la notion de particule et de grain : la particule ("grain" de poudre) peut être composée de plusieurs grains (cristallite). Le mécanisme de densification en "fluage en loi puissance" s'applique aux mécanismes pouvant entraîner la déformation des particules de poudre ; il prend donc en compte les mécanismes de type montée de dislocations dans les grains aussi bien que le fluage NABARRO ou COBLE dans une particule contenant plusieurs grains. Ces mécanismes entraînent un réarrangement radial de la matière lors de la densification (cf. figure 2-7 (a)). Le mécanisme de densification par diffusion entre particules décrit le mouvement de matière des zones de contacts vers la porosité. Ce mouvement peut se faire par diffusion aux joints de grain ou par diffusion en volume. Ce mécanisme amène la création de cous (cf. figure 2-7 (b)).

Pour une pression et une température donnée, il existe une densité ρ_y au delà de laquelle il n'y a plus de déformation plastique instantanée. Cette densité vaut (HELLE, 1985) (σ_y étant la limite d'écoulement du matériau) :

$$\begin{cases} \rho_y = \left(\frac{(1-\rho_0)P}{1.3\sigma_y} + \rho_0^3 \right)^{1/3} & \text{si } \rho_y < 0.9 \\ \rho_y = 1 - \exp\left(-\frac{3p}{2\sigma_y}\right) & \text{si } \rho_y > 0.9 \end{cases} \quad (2-20)$$

Par la suite la cinétique de densification dépend du temps. La vitesse de densification est donnée par une formule générale du type (LI, 1987) :

$$\dot{\rho} = K_D^* g(\rho) P^n \quad (2-21)$$

où g est une fonction de la seule densité relative, K_D dépend du matériau (taille de grain, taille de particule, coefficients de diffusion ...). L'exposant n vaut 1 pour les mécanismes de diffusion entre particules ; sinon il est donné par l'exposant de la loi de fluage (et vaut donc également 1 dans le cas du fluage NABARRO ou COBLE). La fonction g et le paramètre K_D^* sont définis pour les deux stades de la densification ($\rho < 0.9$ et $\rho > 0.9$).

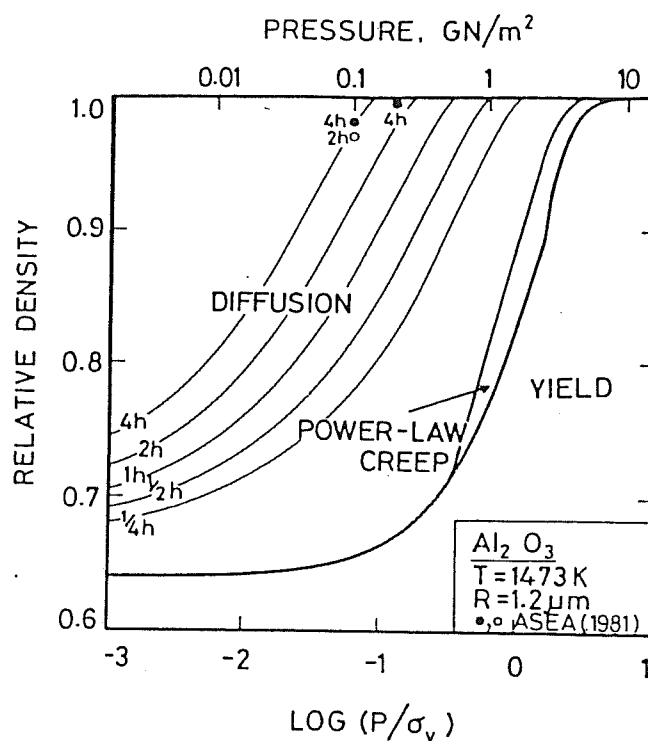


Figure 2-8
Cartes de densification pour l'alumine (HELLE, 1985)

• Construction de cartes de densification

Le principe des cartes de densification consiste à déterminer les conditions pour lesquelles un mécanisme est prépondérant et à représenter les différentes zones de prédominance en fonction de deux variables indépendantes du modèle. Ces variables sont la densité relative, la pression, la température, la taille de grain et dans une moindre mesure la taille des particules. Si l'on se fixe trois de ces cinq variables, il est possible de représenter dans le plan des deux autres, les zones où un mécanisme engendre la vitesse de densification la plus rapide. Si la densité est une des variables, il est possible de tracer des courbes isochrones indiquant le temps nécessaire pour atteindre une certaine densité (les autres variables étant fixées). La figure 2-8 donne un exemple de telles cartes pour l'alumine, la taille de grain étant égale à la taille des particules.

• Modifications du modèle de ARZT-ASHBY

Différentes modifications ont été apportées au modèle de ARZT-ASHBY à la fois en ce qui concerne les mécanismes de densification et les hypothèses géométriques.

McCOY et WILLS ont réalisé des essais de compaction isostatique à chaud avec un enregistrement en continu des déformations des conteneurs, (McCOY, 1985) sur une poudre d'alumine fine ($G \simeq 0.35 \mu\text{m}$) à température relativement basse ($1273 \text{ K} < T < 1423 \text{ K}$) pour des pressions variant entre 34 et 104 MPa (WILLS, 1985) (McCOY, 1987). Ces auteurs trouvent que la vitesse de densification est proportionnelle au carré de la pression appliquée. Pour expliquer cette dépendance (après avoir rejeté les mécanismes de densification par plasticité instantanée ou montée de dislocations), McCOY et WILLS proposent un modèle de densification par diffusion au joint de grain contrôlée par les réactions d'interface (cf. chapitre

3.) qui reprend les hypothèses de base du modèle de ARZT-ASHBY (empilement aléatoire dense, nombre de coordination, géométrie, pression équivalente...). Le reste du modèle consiste à relier les déplacements des particules au taux de production de dislocations aux interfaces. En outre les auteurs introduisent une pression seuil d'après ARZT et col. (1983a) nécessaire à la création des dislocations, ainsi que la pression de frittage. La vitesse de densification peut être alors exprimée en utilisant la formule (2-21) avec $n = 2$ en bon accord avec les résultats expérimentaux. Toutefois ce modèle peut difficilement être utilisé de manière prédictive, étant donné que pour faire correspondre la théorie à l'expérience, il faut utiliser un coefficient correctif empirique pouvant varier d'un facteur 3 d'un essai à un autre.

Les aspect géométriques du modèle de ARZT-ASHBY ont été discutés par NAIR et TIEN (1987) qui proposent un modèle comportant deux populations de particules sphériques de poudre de tailles différentes. Il est à remarquer qu'au cours de la densification les deux populations de particules ne vont pas se déformer de la même façon (le modèle indique que les petites particules se déforment plus). Ce modèle nécessite en outre de connaître les fonctions de coordinations des deux poudres (différentes de celle proposée par ARZT) ainsi que la fonction de couplage donnant la répartition des particules (b) autour d'une particule (a) et vice versa. Les auteurs prennent en compte la plasticité et le fluage en loi puissance.

Les aspects aléatoires été pris en compte par BOUVARD et col. (1987), qui utilisent un modèle à particules sphériques de tailles identiques, pour lesquelles les surfaces de contacts (a) et les pressions (σ) agissant sur ces surfaces peuvent être décrites par des variables aléatoires. Ces auteurs proposent (dans le cas du fluage en loi puissance) une expression de la vitesse de densification qui dépend des espérances et des variances des variables aléatoires a et σ .

2.3. Modèle multiaxial microscopique de SCHERER

SCHERER a développé pour l'étude du frittage par écoulement visqueux d'un verre à faible densité initiale, un modèle microscopique et multiaxial (ce qui en fait l'originalité) du comportement mécanique des structures poreuses (SCHERER, 1977) (SCHERER, 1979). L'auteur considère un réseau cubique formé par des cylindres de matière (cf. figure 2-9). Il est ainsi possible de modéliser des structures de très faible densité ayant, par ailleurs, une tenue mécanique. Pour une densité relative supérieure à $3\pi/4 - \sqrt{2} \simeq 0.942$, les cylindres constituant la structure se touchent sur toute leur longueur et la porosité se ferme ; il convient alors d'employer un modèle de type sphère (MACKENZIE, 1949).

Les équations macroscopiques du modèle sont données au chapitre 1.4.2.. Le modèle microscopique permet de calculer les coefficients N et $F/3\eta$ ainsi que la déformation de frittage. On a ainsi :

$$\begin{aligned} \frac{F}{3\eta} &= \pi x^2 \\ N &= (2\sqrt{2}/\pi)x \\ \dot{\epsilon}_f &= -\left(\frac{K}{\eta}\right)\left(\frac{(3\pi)^{1/3}}{6}\right)\left(\frac{2-3c^*x}{x^{1/3}(1-c^*x)^{2/3}}\right) \end{aligned} \quad (2-22)$$

avec :

$$\begin{aligned} k &= 3 - \frac{1}{2}\left(\frac{4}{\pi}\right)^3 \\ c^* &= \frac{8\sqrt{2}}{3\pi} \\ K &= \frac{\gamma_s}{l_0} \rho_0^{-1/3} \\ x &\simeq \left[\frac{\rho}{\pi(3-k\rho)}\right]^{1/2} \end{aligned} \quad (2-23)$$

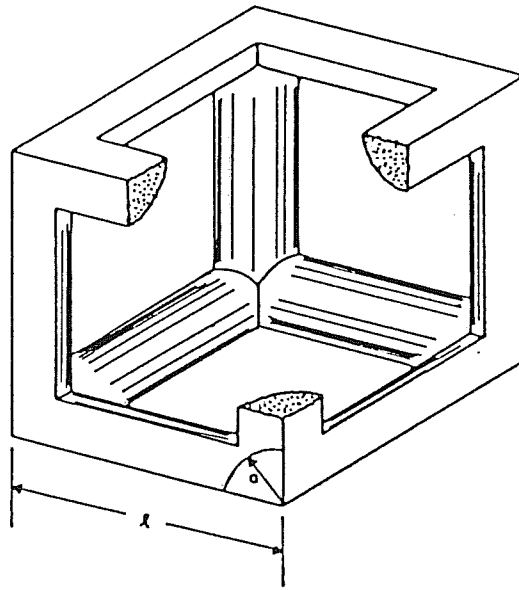


Figure 2-9
Géométrie du Modèle de SCHERER

où ρ_0 représente la densité initiale du compact, l_0 la longueur initiale de la cellule cubique.

On peut alors évaluer les paramètres rhéologiques c , f et P_f du modèle macroscopique de GREEN en utilisant les formules (1-65) et (1-66). On obtient :

$$\begin{aligned}
 c &= \frac{2}{3\rho} \frac{1 + (2\sqrt{2}/\pi)x}{\pi x^2} \\
 f &= \frac{1}{3\rho} \frac{1 - (4\sqrt{2}/\pi)x}{\pi x^2} \\
 P_f &= K \frac{(3\pi)^{1/3}}{2} \frac{(2 - 3c^*x)}{x^{1/3}(1 - c^*x)^{2/3}} \frac{\pi x^2}{1 - (4\sqrt{2}/\pi)x} \quad \left(= -\frac{\dot{\epsilon}_f \eta}{\rho f} \right)
 \end{aligned} \tag{2-24}$$

Remarquons que quand $\rho \rightarrow 1$, $f \rightarrow 0$ et que P_f tend vers une limite finie ; par contre, compte tenu des approximations de SCHERER, $c \rightarrow 32/\pi^3 \neq 1$. Rappelons par ailleurs que le modèle n'est strictement valable que si $\rho < 0.942$.

2.4. Comparaison des différents modèles

Nous comparons ici les valeurs des coefficients c et f du modèle de GREEN ainsi que celles de la pression de frittage qui peuvent être calculées à partir des modèles microscopiques.

2.4.1. Coefficients c et f

Les figures 2-10 et 2-11 représentent les coefficients f calculés à partir des modèles de ASHBY-ARZT, GREEN, HIRSCHVOGEL, GUENNOUNI et SCHERER. La discontinuité apparaissant pour le modèle de ASHBY-ARZT correspond au passage du premier stade au second (en pratique les auteurs utilisent un lissage pour passer continuellement d'un stade à un autre). Les différentes fonctions c sont représentées à la figure 2-12. Le rapport f/c est également un paramètre intéressant, puisqu'il caractérise les différences de comportement en cisaillement et en densification. Un rapport f/c élevé correspond à un coefficient de Poisson apparent ν_a faible (cf. chapitre 1.2.) et par conséquent à un matériau qui se densifie bien. Le rapport f/c permet de distinguer deux groupes : GREEN/SCHERER et HIRSCHVOGEL/GUENNOUNI (cf. figure 2-14). On remarquera que HIRSCHVOGEL et GUENNOUNI utilisent des cylindres creux et que GREEN et SCHERER se servent de cellules cubiques contenant un pore. Par ailleurs les coefficients f et c des quatre modèles sont assez différents les uns des autres.

2.4.2. Pression de frittage

La pression de frittage calculée à partir des modèles de SCHERER et ASHBY-ARZT est tracée à la figure 2-13. Le calcul a été effectué avec les valeurs suivantes : $R_p = l_0 = 10\mu\text{m}$, $\gamma_s = 1\text{ J.mol}^{-1}$. L'énergie superficielle est du même ordre de grandeur que celle de l'alumine (NIKOLOPOULOS, 1985). Dans le cas du modèle de SCHERER la valeur de P_f n'est valable que pour $\rho < 0.942$, pour les densités supérieures il faut utiliser le modèle de ASHBY. On constate donc que quand la densité relative tend vers 1, la pression de frittage tend vers l'infini. On remarque que les deux modèles donnent des ordres de grandeur similaires. Expérimentalement, les mesures donnent une pression de frittage décroissante quand la densité relative augmente (CHENG, 1988), ou croissante jusqu'à $\rho = 0.95$ puis fortement décroissante (GREGG, 1973). La technique expérimentale utilisée, consiste à appliquer une faible charge axiale sur un échantillon de sorte à annuler la vitesse de déformation selon l'axe Oz ; les auteurs considèrent alors que la pression de frittage est égale à la contrainte axiale. Cette définition de P_f n'est pas en accord avec l'exploitation qui pourrait être faite de ce type d'expérience en utilisant le potentiel de GREEN. Si σ_0 est la contrainte nécessaire pour annuler la vitesse de déformation axiale, la pression de frittage est alors donnée par (cf. annexe 2) :

$$P_f = \frac{c+f}{3f} \sigma_0 \neq \sigma_0 \quad (2-25)$$

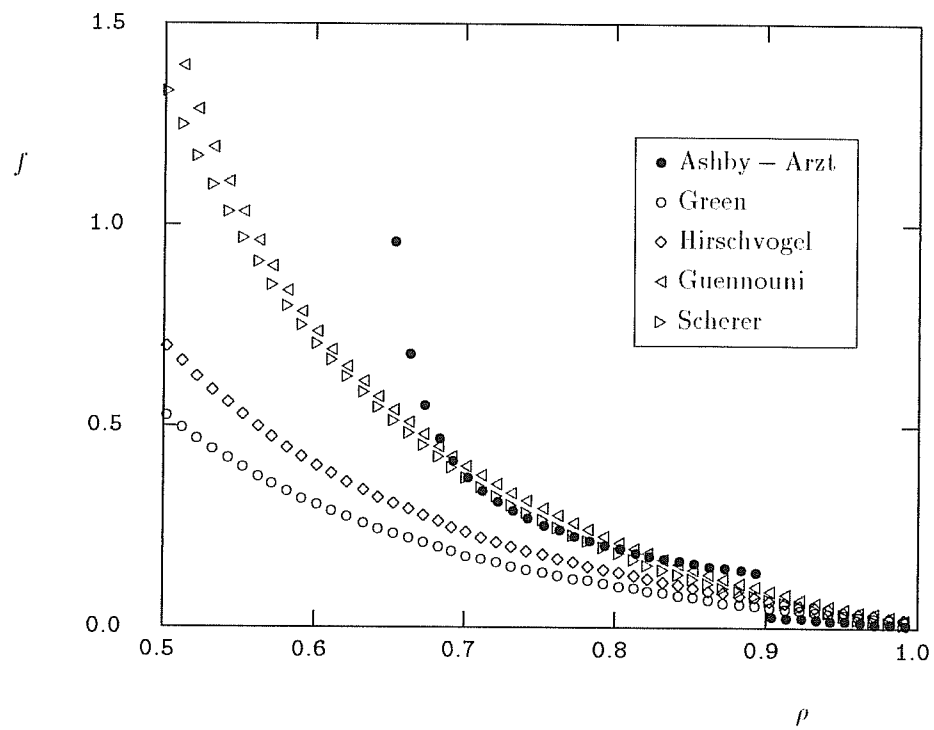


Figure 2-10
Comparaison des différents coefficients f

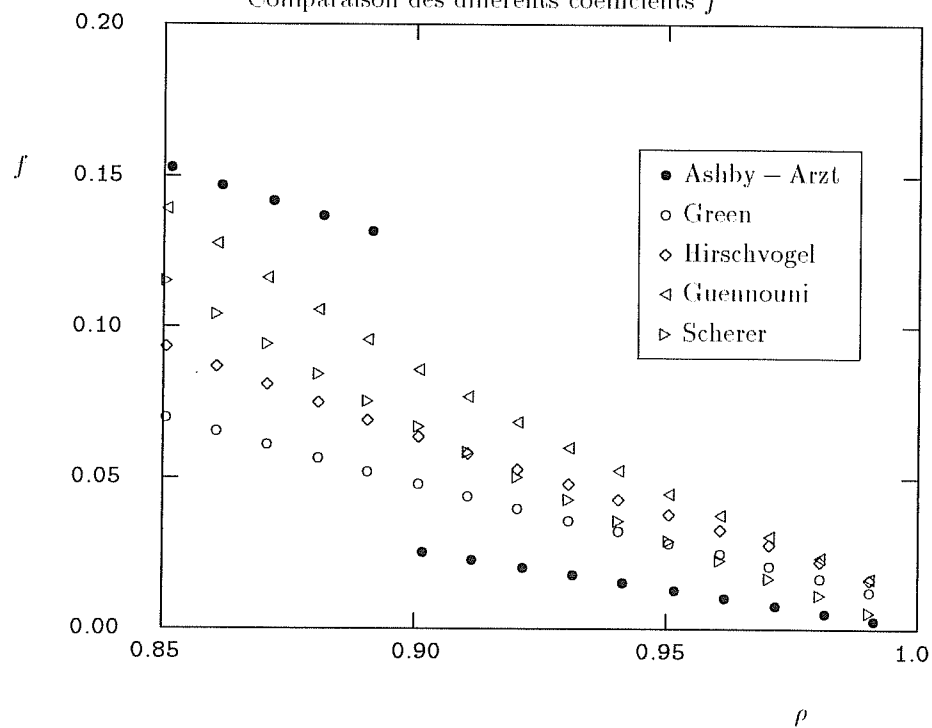


Figure 2-11
Comparaison des différents coefficients f (détail)

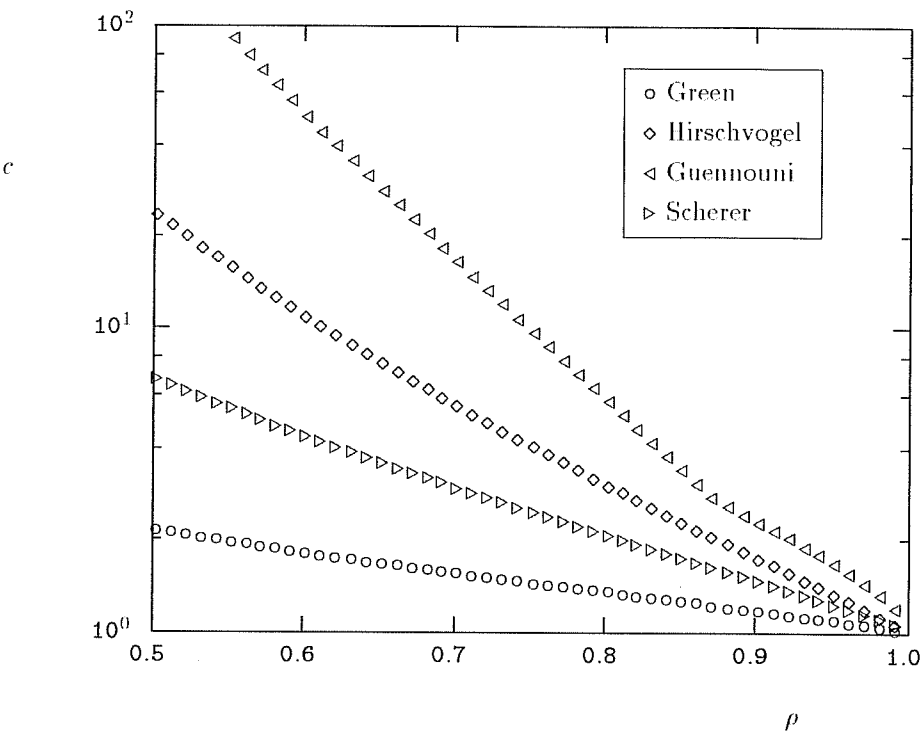


Figure 2-12
Comparaison des différents coefficients c

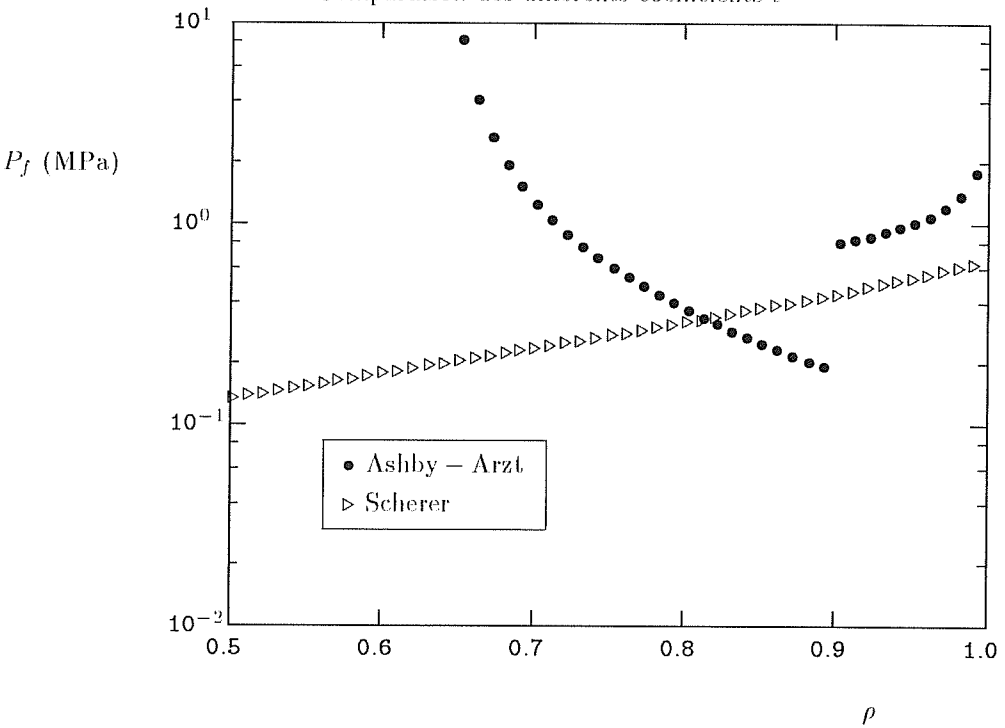


Figure 2-13
Pression de frittage : modèles de ASHBY et de SCHERER

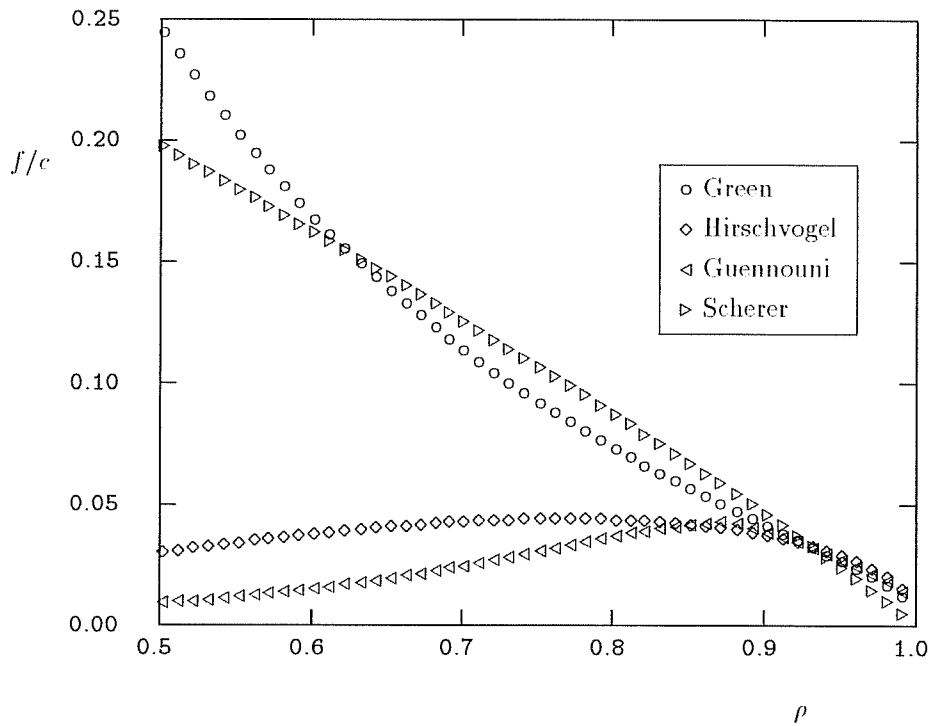


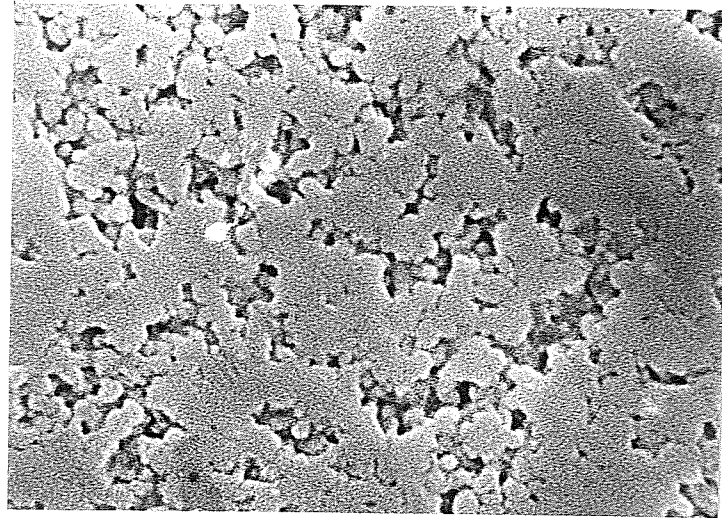
Figure 2-14
Comparaison des rapports f/c

2.5. Modèle proposé pour le frittage et la compaction isostatique à chaud

Nous proposons ici un modèle microscopique de comportement des poudres sous chargement isostatique qui utilise la description des pores proposée par KINGERY (cf. chapitre 2.1.) et la notion de “grands pores” telle qu’elle a été introduite par EVANS (1986a). Toutefois nous ne reprenons pas la formulation du problème mécanique de ce dernier auteur (analogie visco-élastique, pas d’expression tensorielle pour les contraintes), et préférons adapter le problème au cas d’un pore sphérique soumis à une pression interne et une pression externe. Le traitement ainsi formulé pour un pore isolé, permet de traiter les interactions entre les pores au cours du frittage, ainsi que l’effet de la croissance de grain. Ce type de modèle nous semble mieux adapté dans le cas de la densification des céramiques à grains fins. En effet les interactions entre particules (forces de Van der Waals...) créent des agglomérats (ensemble de plusieurs cristallites) entre lesquels se forment de grands pores lors de la compaction à froid ; ces grands pores contrôleront la densification ultérieure du produit. Les agglomérats se frittant relativement rapidement, les grands pores seront entourés par de la matière relativement dense. La figure 2-15 illustre le concept de grand pore dans la cas de l’alumine pressée sous charge. En outre nous proposons également une description qualitative de la phase initiale du frittage alliant les notions de cou et d’équilibre de tensions de ligne.

2.5.1. Stade initial du frittage : cou et tensions de lignes

Comme nous l’avons observé au chapitre 2.1. la notion de cou, dans le cas où la taille des particules correspond à la taille des grains métallurgiques, n’est pas compatible avec la notion de tension de ligne. Considérons maintenant le modèle à deux sphères initialement tangentes qui s’interpénètrent. Soit R_0 le rayon initial de ces sphères ; soit β , l’angle entre la tangente à la sphère et le plan de symétrie (cf. figure



1 μm

Figure 2-15
Grands pores dans l'alumine frittée sous charge (20 MPa)

2-16). Le rayon extérieur de la sphère (désormais tronquée) est alors égal à R . En écrivant la conservation du volume, on aboutit à la formule suivante :

$$\frac{4\pi}{3}R_0^3 = \frac{\pi}{3} \left(2[1 + \cos(\beta)] + \sin^2(\beta) \cos(\beta) \right) R^3 \quad (2-26)$$

où le premier terme de l'égalité représente le volume initial, et le second le volume final exprimé comme la somme du volume d'un secteur sphérique d'angle solide $2\pi[1 + \cos(\beta)]$, et d'un cône. Le rayon final est alors donné par :

$$R = \left(\frac{4}{2[1 + \cos(\beta)] + \sin^2(\beta) \cos(\beta)} \right)^{1/3} R_0 \quad (2-27)$$

La déformation (rapprochement relatif des centres) observée vaut :

$$c = \ln \left(\frac{R(1 + \cos(\beta))}{2R_0} \right) \quad (2-28)$$

Cette structure tend vers un état d'équilibre pour lequel $\beta = \psi/2$ (ψ est donné par (2-8)). Durant cette phase de densification, on peut considérer que localement au niveau du joint de grain, l'équilibre des tensions de ligne est respecté, alors que β doit être considéré comme un facteur purement géométrique décrivant le rapprochement des deux sphères ; on passe continûment de l'angle $\psi/2$ à l'angle β (cf. figure 2-17). Deux cas sont alors possibles : (1) si $\beta < \psi/2$ le raccordement entre les deux angles crée une courbure qui va entraîner un apport de matière vers la zone de contact ; (2) si $\beta > \psi/2$ le raccordement engendre une courbure inverse qui entraîne un départ de matière. On est à l'équilibre quand $\beta = \psi/2$. La figure 2-17 illustre ces deux situations.

Dans le cas de l'alumine ($\psi = 130^\circ$) le retrait linéaire est égal à : -0.26 . En règle générale un grain de poudre est entouré par plusieurs voisins, et le calcul précédent n'est pas rigoureux dans le cas d'un amas de poudre. Toutefois le fort retrait calculé montre que compte tenu de l'accroissement du nombre

de voisin, on peut sans doute atteindre la densification totale. La densité théorique est donc rapidement atteinte localement, mais il existe des grands pores qui sont plus difficiles à fermer ; entre ces pores le matériau peut être considéré comme dense.

2.5.2. Description géométrique

- structure des pores

La figure 2-18 illustre la structure de la porosité dans les cas où la courbure des grains R_p est positive (a) et négative (b). Le pore s'appuie sur une sphère de rayon L_i . Chaque grain est inclus dans un cône d'angle solide $\Omega_g = 2\pi(1 - \cos(\theta))$, dont le sommet coïncide avec le centre de la sphère de rayon L_i . L'équilibre des tensions de ligne impose :

$$\begin{aligned} \alpha &= \pi/2 - \psi/2 - \theta \\ \text{et} \\ L_i &= -\frac{\sin(\alpha)}{\sin(\theta)} R_p \end{aligned} \quad (2-29)$$

Le volume V_p du pore dépend uniquement de l'angle θ et du rayon de courbure R_p . Il s'exprime comme la somme du volume d'un cône et du volume d'une calotte sphérique. Il convient de prendre la valeur algébrique de R_p , avec la convention de signe de la figure 2-18. On a alors :

$$V_p = -\frac{\pi}{3} R_p^3 \frac{\cos^3(\theta + \psi/2)}{\tan(\theta)} + \pi \left(\frac{2}{3} + \sin(\theta + \psi/2) [\sin^2(\theta + \psi/2)/3 - 1] \right) R_p^3 \quad (2-30)$$

Les relations (2-29) ne permettent pas de fixer les valeurs des quantités L_i et R_p ; nous considérerons qu'en début de frittage $R_p = -G/2$, G étant la taille de grain. Par ailleurs chaque pore sera initialement caractérisé par son nombre de coordination n_p (nombre de grains débouchant sur le pore). On a alors :

$$\theta = \arccos(1 - 2/n_p) \quad (2-31)$$

Il n'est toutefois pas cohérent de considérer que la courbure des grains débouchant sur le pore reste liée à la taille de grain. En effet, si l'on considère les équations (2-29) avec $R_p = -G/2$, nous obtenons en fin de densification :

$$\begin{aligned} \rho \rightarrow 1 &\implies L_i \rightarrow 0 \\ \text{donc } \theta &= (\pi - \psi)/2 \\ \text{et } n_p &= \frac{2}{1 - \cos(\theta)} \end{aligned} \quad (2-32)$$

Dans le cas de l'alumine, pour laquelle $\psi \simeq 130^\circ$, n_p tend, en fin de densification, vers 21 ; ce qui surestime sans doute le nombre de grains débouchant sur le pore. Il est donc raisonnable de penser que pour une géométrie critique, la courbure R_p commencera à évoluer indépendamment de la taille de grain. Le critère retenu est le suivant : si $L_i > r_c G$ alors $R_p = -G/2$, sinon R_p évolue librement (voir plus loin). Le rapport critique r_c sera considéré comme un paramètre ajustable du modèle.

- densité

On considère ensuite que le pore précédemment décrit, est entouré par de la matière dense inscrite dans une sphère de rayon L_e . La cellule de base du modèle est donc constituée d'un pore inscrit sur une sphère de rayon L_i , au centre d'une seconde sphère de rayon L_e (cf. figure 2-19). La densité de l'ensemble poreux est donc donnée par (V_p étant déterminé par l'équation (2-30)) :

$$\rho = \frac{4/3\pi L_e^3 - V_p}{4/3\pi L_e^3} \quad (2-33)$$

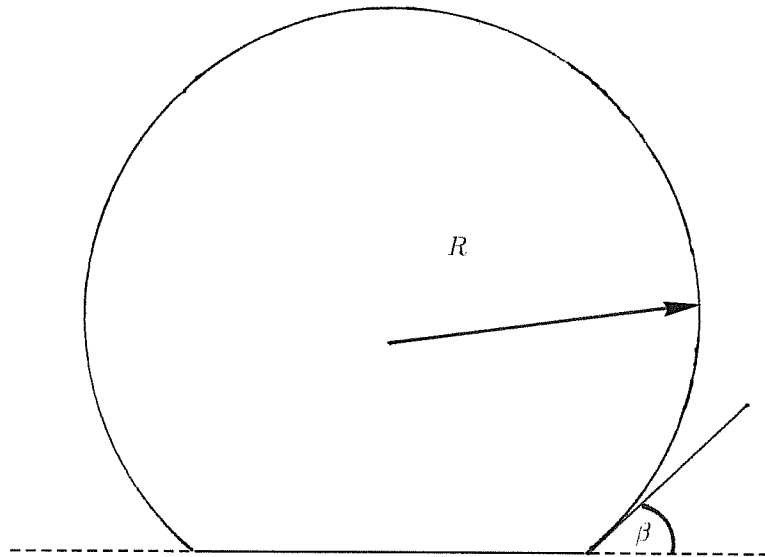


Figure 2-16
Géométrie du modèle à deux sphères

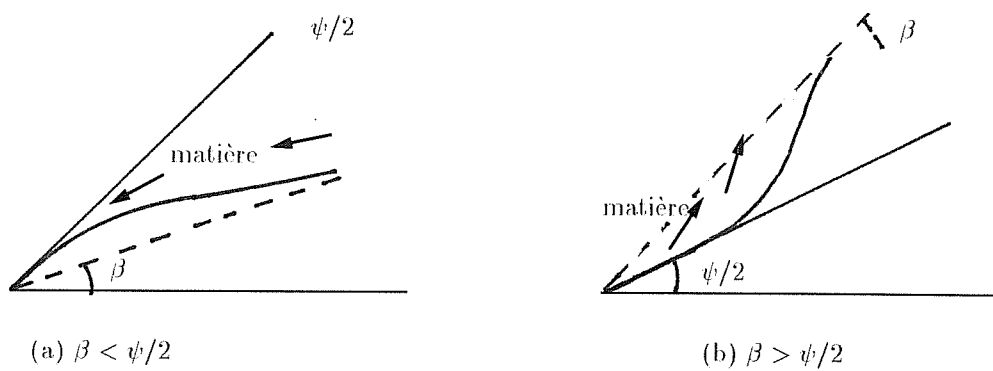


Figure 2-17

Description locale du contact entre les deux sphères : l'équilibre des tensions de lignes est localement respecté ; la différence entre l'angle géométrique de contact β et l'angle diédral crée le transport de matière.

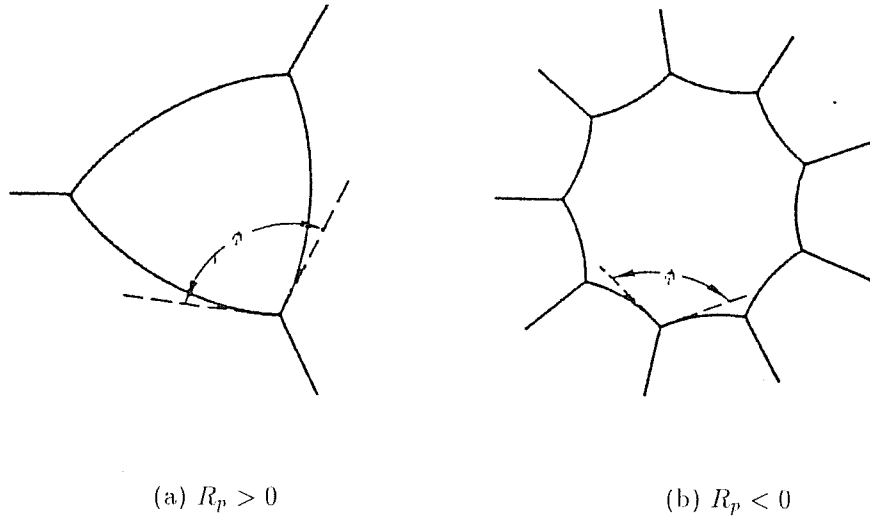


Figure 2-18
Structure de la porosité avec $R_p > 0$ (a) et $R_p < 0$ (b)

2.5.3. Chargement mécanique

- Efforts s'exerçant sur un secteur sphérique soumis à une pression

Considérons un secteur sphérique (rayon l) inscrit dans un cône d'angle au sommet θ_0 (figure 2-20) ; ce secteur est soumis à une pression interne normale p . Calculons la résultante des efforts selon l'axe de symétrie Oz . La surface dS correspondant à un secteur angulaire $d\theta$ vaut :

$$dS = 2\pi l^2 \sin(\theta) d\theta \quad (2-34)$$

La composante dF_z selon Oz des efforts s'exerçant sur cette surface vaut :

$$dF_z = p \cos(\theta) dS = \pi l^2 \sin(2\theta) p d\theta \quad (2-35)$$

La composante totale F_z selon l'axe Oz vaut donc :

$$F_z = \int_0^{\theta_0} \pi p l^2 \sin(2\theta) d\theta = \pi l^2 p \sin^2(\theta_0) \quad (2-36)$$

- "pression de frittage" dans une cellule

Nous pouvons utiliser l'équation (2-36) dans le cas de la cavité décrite auparavant. La figure 2-21 explicite le chargement mécanique auquel est soumis le pore. La courbure R_p crée une pression qui s'exerce sur la partie du grain débouchant sur le pore. Nous avons alors :

$$p = -\frac{2\gamma_s}{R_p} \quad (2-37)$$

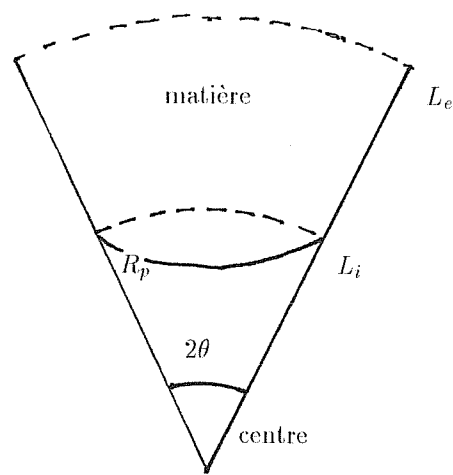


Figure 2-19
Cellule de base du modèle

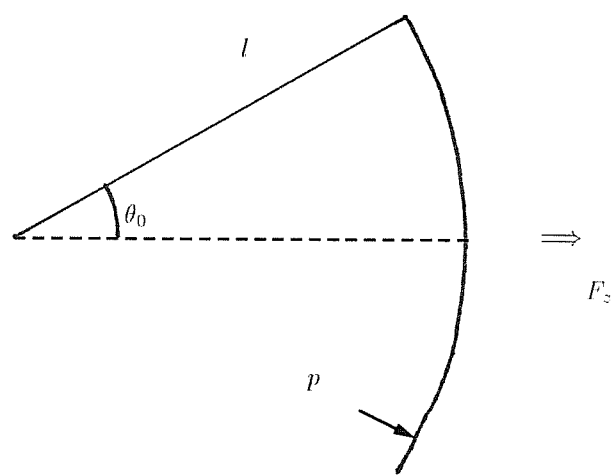
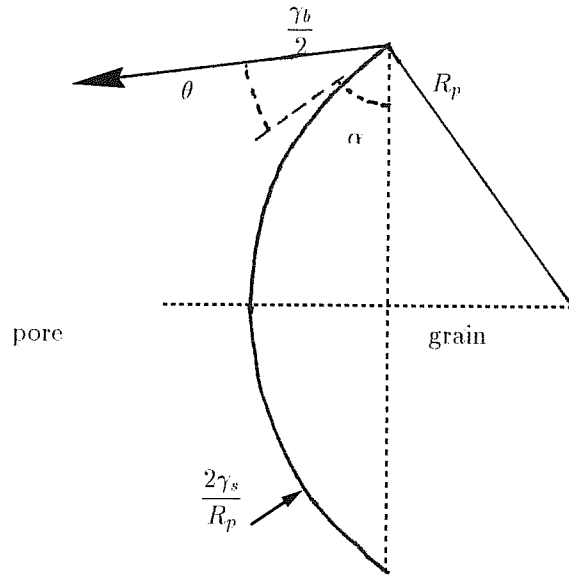


Figure 2-20
Secteur sphérique soumis à une pression

**Figure 2-21**

Chargement mécanique du pore engendré par les courbures et les joints de grains

Il correspond à cette pression une force F_1 sur l'axe Oz qui vaut :

$$F_1 = \pi R_p^2 \left(-\frac{2\gamma_s}{R_p} \right) \sin^2(\alpha) = -2\pi\gamma_s R_p \cos^2(\theta + \psi/2) \quad (2-38)$$

Notons que si $R_p < 0$, la composante F_1 tendra à agrandir le pore. Toutefois il convient de ne pas oublier les forces engendrées par les tensions de ligne sur les joints de grains (figure 2-21). La résultante (F_2) selon Oz vaut :

$$F_2 = \pi \sin(\alpha) \cos(\theta) R_p \gamma_b = \pi \cos(\theta + \psi/2) \cos(\theta) R_p \gamma_b \quad (2-39)$$

Comme le produit $\sin(\alpha)R_p$ est toujours négatif, on en déduit que F_2 tendra toujours à réduire la porosité. La somme $F_1 + F_2$ (contributions des surfaces et des joints de grains) va contribuer au frittage du pore. On considèrera que cette somme engendre une pression p_i uniforme sur la sphère de rayon L_i . Cette pression vaut (en utilisant la formule (2-36)) :

$$p_i = \frac{2\gamma_s}{R_p} \frac{\sin(\theta) \sin(\psi/2)}{\cos(\theta + \psi/2)} = -\frac{2\gamma_s}{L_i} \sin(\psi/2) \quad (2-40)$$

On remarque que $p_i < 0$, ce qui signifie que le pore sera toujours soumis à une “dépression” et tendra à se réduire. En outre cette pression dépendra très peu de la taille de grain. On remarque également que sur les surfaces extérieures (i.e. $L_i \rightarrow \infty$), la pression est nulle.

- champ de déformation

Nous supposons en outre qu'il s'exerce sur la surface extérieure une contrainte normale σ_{vic} à la sphère de rayon L_e . Il faut alors traiter le problème d'une sphère creuse soumise à une pression interne et à une pression externe. On supposera que le matériau dense se déforme selon une loi de fluage de

Norton-Hoff ($\dot{\epsilon}_{eq} = A\sigma_{eq}^n$). Le problème ainsi posé a été résolu par WILKINSON et ASHBY (1975) (cf. chapitre 1.3.1). Le champ de vitesse est purement radial et on a :

$$u_r = \frac{A}{2} \left(\frac{\beta L_e^\beta L_i^\beta}{2(L_e^\beta - L_i^\beta)} \right)^n |\sigma_{cic} + p_i|^{n-1} \frac{\sigma_{cic} + p_i}{r^2} \quad (2-41)$$

avec $\beta = 3/n$. On aura donc :

$$\dot{L}_e = u_r(L_e) \quad (2-42)$$

En remarquant que dans l'équation (2-33) la quantité $4\pi/3L_e^3 - V_p$ représente la quantité de matière contenue dans la cellule de base et qu'elle est par conséquent constante, nous pouvons facilement calculer la vitesse de densification :

$$\begin{aligned} \dot{\rho} &= -3\rho \frac{\dot{L}_e}{L_e} \\ \frac{\dot{\rho}}{\rho^2} &= \frac{3A}{2\rho} \left(\frac{\beta L_e^\beta L_i^\beta}{2(L_e^\beta - L_i^\beta)} \right)^n |\sigma_{cic} + p_i|^n \frac{1}{L_e^3} \end{aligned} \quad (2-43)$$

Par ailleurs le modèle rhéologique de GREEN donne :

$$\frac{\dot{\rho}}{\rho^2} = A(3\sqrt{f})^{n+1} |\sigma_{cic} - P_f|^n \quad (2-44)$$

On en déduit donc directement que :

$$\begin{aligned} P_f &= -p_i \\ f &= \frac{1}{9} \left[\frac{3}{2\rho L_e^3} \left(\frac{\beta L_e^\beta L_i^\beta}{2(L_e^\beta - L_i^\beta)} \right)^n \right]^{2/(n+1)} \end{aligned} \quad (2-45)$$

Pour $\psi = \pi$, on retrouve l'équation (1-41) proposée par WILKINSON et ASHBY pour un pore totalement circulaire.

• Intégration du modèle

Pour incrémenter (intégration explicite) les variables du modèle durant la densification, nous utilisons les hypothèses suivantes :

- si $Li \sin(\theta) > r_c G$
 - Dans ce cas on considère que la partie du grain débouchant sur le pore est du même ordre de grandeur que le grain, et que celui-ci impose le rayon de courbure R_p . r_c est donc un rapport critique arbitraire proche de l'unité.
 - on aura donc : $R_p = -G/2$
 - L_e est incrémentée en utilisant l'équation (2-41).
 - L_i est calculé de sorte que la densité relative calculée à partir du volume du pore, soit bien égale à celle qui est évaluée par l'intégration de l'équation (2-43) (conservation de la masse de la cellule).
- si $Li \sin(\theta) < r_c G$
 - Le grain n'impose plus le rayon de courbure. L_e et L_i sont calculés par intégration de l'équation (2-41).
 - R_p est calculé pour que le volume de matière dans la cellule soit conservé.
- si $n_p = 4$ (on considère que le nombre de grain débouchant sur le pore ne peut être inférieur à 4).
 - L_e est calculé par intégration de (2-41).

— R_p et L_i sont calculés en utilisant la conservation de la masse de la cellule de base.

- Quand le pore devient très petit, on considère que les équations précédentes ne peuvent plus être raisonnablement utilisées. Le pore se ferme alors rapidement (ou il ne se réduit plus, ce qui revient au même). Le critère retenu est le suivant : $V_p < v_c(4\pi G^3/3)$ où v_c est un paramètre petit devant 1.

L'intégration des différentes équations montre par ailleurs que le choix des paramètres r_c et v_c , influe très peu sur les contraintes et les cinétiques de densification ; par contre on peut sans doute mieux appréhender les évolutions des formes des pores.

2.5.4. Couplage mécanique des porosités de tailles différentes

Considérons un ensemble de cellules pore—matière, $i = 1, \dots, N$. Chaque cellule est caractérisée par sa fraction volumique f_i ($\sum_i f_i = 1$), sa densité relative ρ_i et toute ses propriétés géométriques. La cellule est en outre entourée par un milieu homogène équivalent qui exerce une contrainte normale σ_i sur sa périphérie ($r = L_e$). Plusieurs hypothèses sur la nature du couplage mécanique entre les différentes cellules ont été envisagées :

- Pas de couplage : chaque cellule est soumise à la pression extérieure et on a :

$$\sigma_i = \sigma_{cic} \forall i ; \quad \dot{\rho} = \sum_i f_i \dot{\rho}_i \quad (2-46)$$

- Couplage total : la vitesse de déformation est la même pour chaque cellule :

$$\left(\frac{\dot{L}_e}{L_e} \right)_1 = \dots = \left(\frac{\dot{L}_e}{L_e} \right)_i = \dots = \left(\frac{\dot{L}_e}{L_e} \right)_N = \text{constante} \quad (2-47)$$

les contraintes (σ_i normales exercées par le milieu équivalent) sont telles que la condition précédente est réalisée ; comme la vitesse de déformation n'est pas connue, il convient de rajouter la condition d'équilibre suivante : $\sum_i f_i \sigma_i = \sigma_{cic}$. La vitesse de densification de l'ensemble est alors égale à : $\dot{\rho} = \sum_i f_i \dot{\rho}_i$.

- Couplage partiel : la deuxième hypothèse correspond à la situation en début de densification lorsque les pores sont proches les uns des autres ; la première hypothèse correspond à la fin de densification lorsque les pores sont assez petits et éloignés les uns des autres pour que l'on puisse négliger les interactions entre cellules. Il convient donc de passer progressivement d'une hypothèse à l'autre durant la densification. On se place tout d'abord dans la seconde hypothèse qui nous permet de calculer un jeu initial de contraintes régnant sur les cellules : σ_i^0 , $i = 1, \dots, N$. On considère ensuite que la contrainte régnant effectivement sur chaque cellule est donnée par :

$$\sigma_i = (1 - F(\rho_i))\sigma_{cic} + F(\rho_i)\sigma_i^0 + C\sigma_{cic} \quad (2-48)$$

avec $C = 1 - \sum_i (1 - F(\rho_i))f_i - \sum_i f_i F(\rho_i) \frac{\sigma_i^0}{\sigma_{cic}}$

On vérifie bien que $\sum_i f_i \sigma_i = \sigma_{cic}$. $F(\rho)$ est une fonction de pondération permettant de passer continuellement d'un modèle de couplage à un autre. Le cas $F(\rho_i) = 1 \forall i$ correspond au modèle de couplage total ; le cas $F(\rho_i) = 0 \forall i$ correspond au modèle sans couplage. La fonction F qui sera utilisée par la suite est la suivante :

$$F(\rho) = \begin{cases} 1 & \text{si } \rho < \rho_0 \\ \cos^2 \left(\frac{\pi}{2} \frac{\rho - \rho_0}{\rho_f - \rho_0} \right) & \text{si } \rho_0 < \rho < \rho_f \\ 0 & \text{si } \rho > \rho_f \end{cases} \quad (2-49)$$

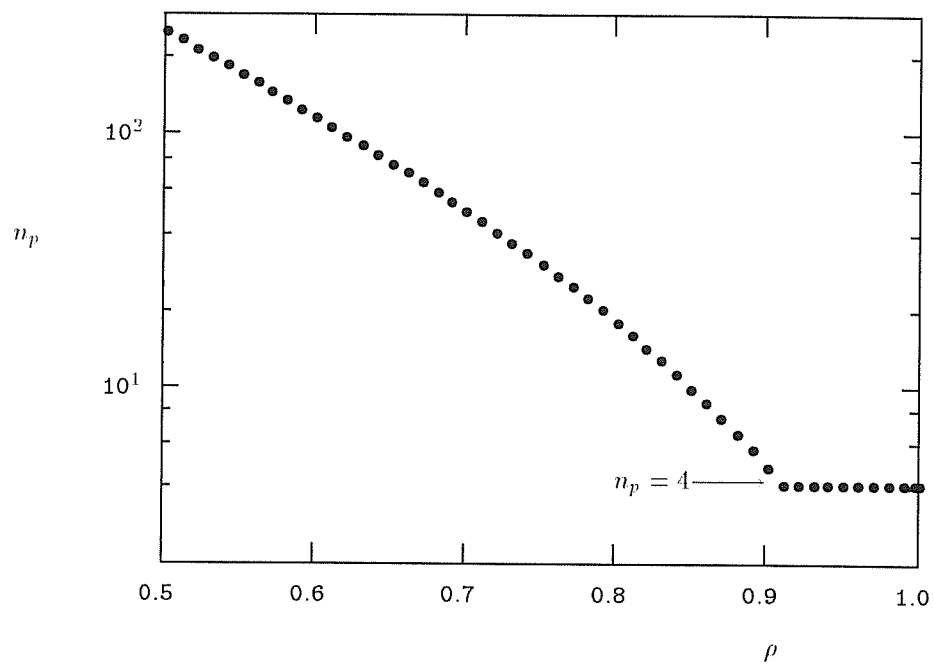


Figure 2-22
Variation du nombre de coordination au cours de la densification (distribution 1)

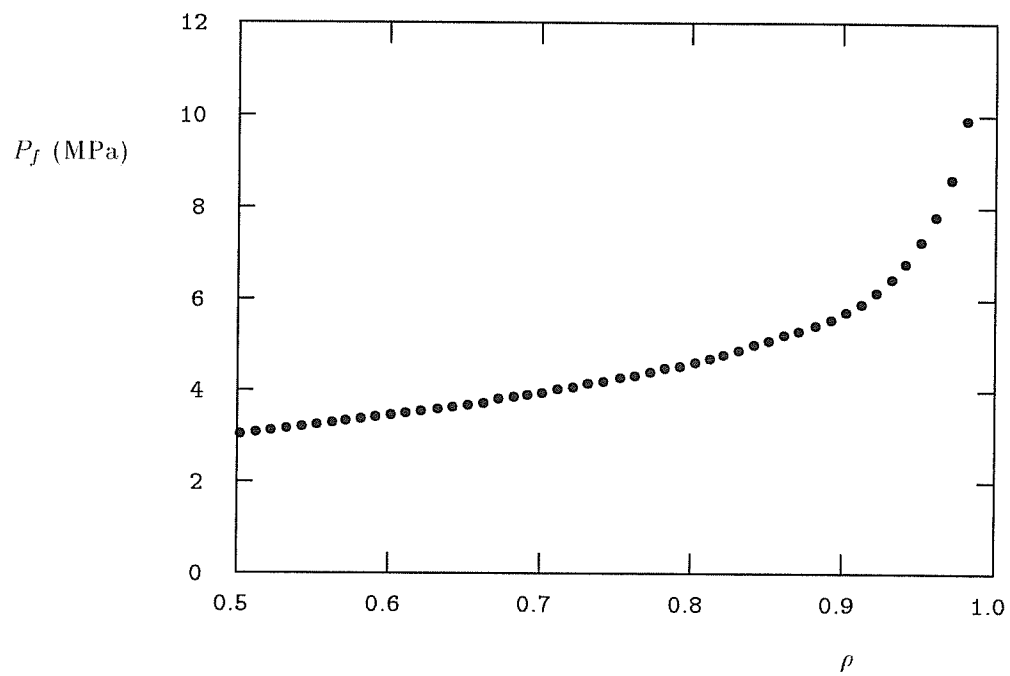


Figure 2-23
Pression de frittage (distribution 1)

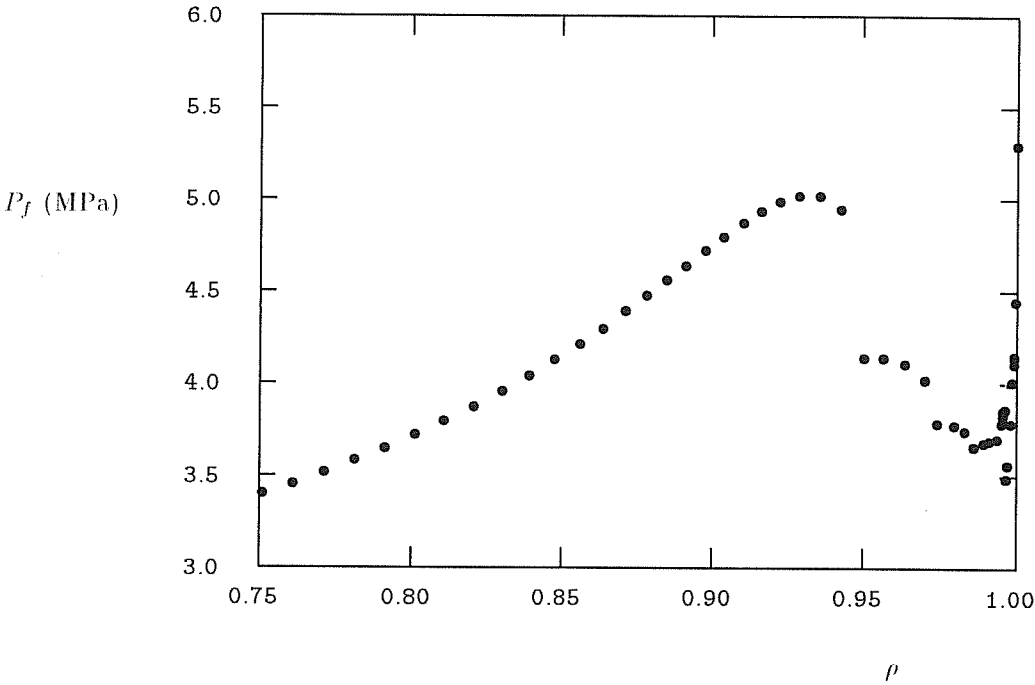


Figure 2-24
Pression de frittage : distribution 2, couplage partiel

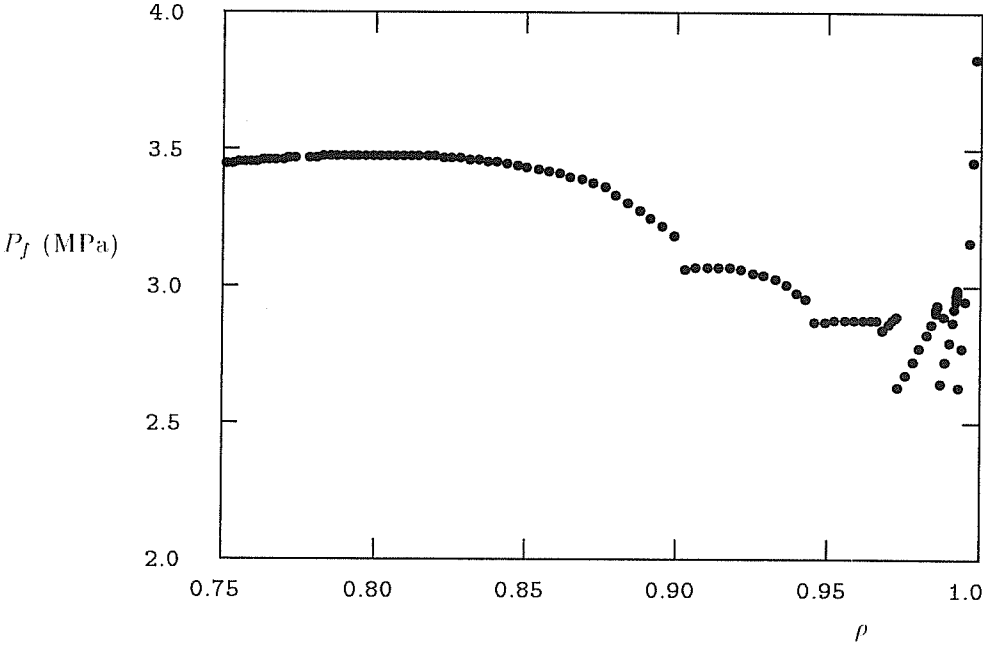


Figure 2-25
Pression de frittage : distribution 2, pas de couplage

3. Mécanismes de déformation par fluage

Dans cette partie nous décrivons les modèles de déformation par fluage qui nous permettront par la suite d'interpréter nos résultats expérimentaux. Nous nous intéresserons principalement aux mécanismes intervenant lors de la déformation des céramiques ; les exemples choisis pour illustrer les théories présentées se rapporteront à l'alumine, sur laquelle la plus grande partie du travail expérimental a été réalisée.

Les lois de fluage fournissent des relations entre la vitesse de déformation équivalente et la contrainte équivalente. En règle générale elles s'expriment sous la forme suivante :

$$\dot{\epsilon}_{eq} = AF(T)\sigma_{eq}^n G^{-p} \quad (3-1)$$

où F est une fonction de la température. Deux paramètres importants sont les exposants de contrainte $n = \partial \ln(\dot{\epsilon}_{eq}) / \partial \ln(\sigma_{eq})$ et de taille de grain p . Chaque couple (n, p) est caractéristique d'un mécanisme de déformation.

3.1. Fluage COBLE et fluage NABARRO-HERRING

• fluage NABARRO-HERRING

On considère un grain de section carrée (côté $\simeq G$), soumis à un cisaillement (cf. figure 3-1). Les faces en tension du grain possèdent un excès de lacunes, et les faces en compression un défaut de lacunes par rapport à la concentration de lacunes à l'équilibre thermodynamique (n_0). Les concentrations de lacunes sur les faces sont alors données par :

$$\begin{cases} n^+ = n_0 \exp\left(\frac{\sigma\Omega_v}{k_B T}\right) & \text{sur les faces en tension} \\ n^- = n_0 \exp\left(-\frac{\sigma\Omega_v}{k_B T}\right) & \text{sur les faces en compression} \end{cases} \quad (3-2)$$

Le gradient de concentration en lacunes vaut environ :

$$grad(n) \simeq \frac{n^+ - n^-}{G} \simeq \frac{2n_0}{G} \sinh\left(\frac{\sigma\Omega_v}{k_B T}\right) \quad (3-3)$$

On considère en général qu'il est possible de linéariser le sinus hyperbolique. On obtient finalement l'expression suivante reliant la vitesse de déformation macroscopique et la contrainte appliquée dans le cas où les lacunes diffusent préférentiellement en volume dans chaque grain. (FROST, 1982) (on raisonne alors en déformation et contrainte équivalentes) :

$$\dot{\epsilon}_{eq} = \frac{14\Omega_v}{k_B T G^2} D_v \sigma_{eq} \quad (3-4)$$

• fluage COBLE

Des arguments analogues à ceux employés dans le cas du fluage HERRING-NABARRO, permettent de relier vitesse de déformation et contrainte appliquée dans le cas où les lacunes diffusent le long des joints de grain.

$$\dot{\epsilon}_{eq} = \frac{14\pi\Omega_v}{k_B T G^3} (\delta_b D_b) \sigma_{eq} \quad (3-5)$$

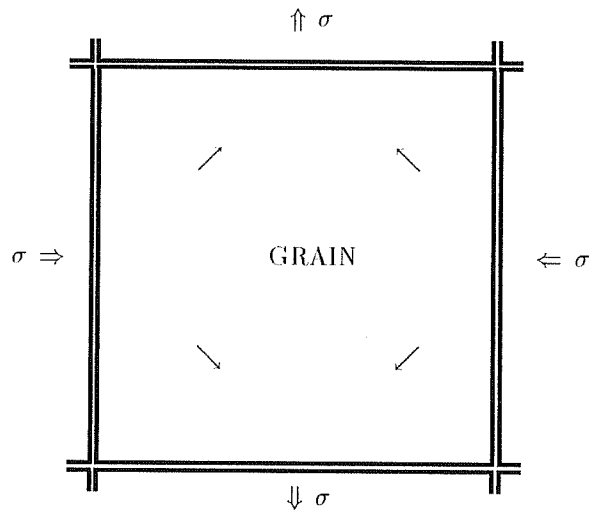


Figure 3-1
Modèle de fluage de NABARRO-HERRING

- fluage diffusion

Les mécanismes de fluage COBLE ou NABARRO sont engendrés par des phénomènes de diffusion ; en outre les équations (3-4) et (3-5) donnant les taux de déformation dans les deux cas, s'additionnent (les espèces chimiques pouvant diffuser en même temps selon les deux chemins). La vitesse de déformation devient alors :

$$\dot{\epsilon}_{diff} = \frac{14\Omega_v D_v}{k_B T G^2} \left[1 + \frac{\pi(\delta_b D_b)}{D_v G} \right] \sigma_{eq} = \frac{14\Omega_v D_{eff}}{k_B T G^2} \sigma_{eq} \quad (3-6)$$

où D_{eff} représente un coefficient effectif de diffusion :

$$D_{eff} = D_v \left[1 + \frac{\pi(\delta_b D_b)}{D_v G} \right] \quad (3-7)$$

3.2. Glissement des joints accomodé par la diffusion

Les modèles de fluage de COBLE ou NABARRO supposent que le grain va s'allonger dans le sens de la déformation (*cf.* figure 3-2). En fait, on constate généralement au cours des déformations de type superplastique que les grains restent équiaxes. ASHBY et VERALL (1973) ont proposé un mécanisme rendant compte de ce phénomène. Considérons la cellule élémentaire composée de quatre grains hexagonaux représentée à la figure 3-3 ; au cours de la déformation les grains vont changer de voisins, ce qui entraîne une déformation globale, entre l'état 1 et l'état 3, de 0.55 (*cf.* figure 3-3). Ce mécanisme élémentaire de déformation a pu d'ailleurs être mis en évidence sur des émulsions d'huile. Les auteurs proposent la relation suivante liant taux de déformation et contrainte :

$$\dot{\epsilon}_{DA} = \frac{100\Omega_v}{k_B T G^2} \left\langle \sigma - \frac{0.72\gamma_b}{G} \right\rangle D_v \left(1 + \frac{3.3(\delta_b D_b)}{G D_v} \right) \quad (3-8)$$

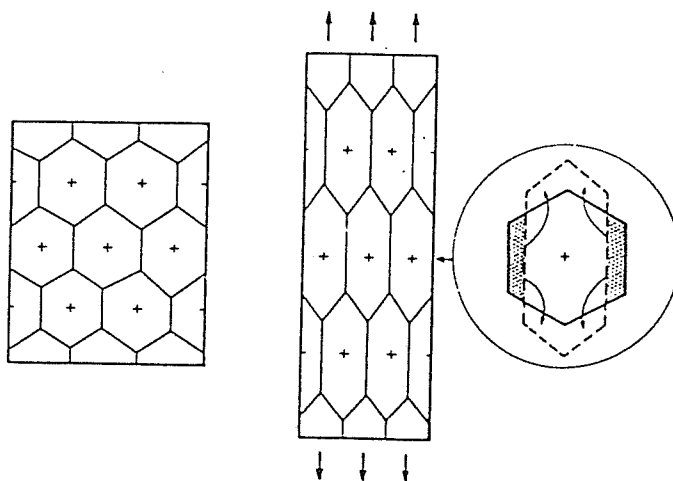


Figure 3-2

Déformation des grains en fluage COBLE ou NABARRO

Il existe donc une contrainte seuil σ_0 valant $0.72\gamma_b/G$, qui provient du fait que la configuration intermédiaire (2) du processus de déformation représenté par la figure 3-3 est plus énergétique que les configurations de départ (1) et d'arrivée (3) (qui d'ailleurs sont énergétiquement équivalentes). Evaluons cette contrainte seuil dans le cas de l'alumine à faible taille de grain avec : $\gamma_b \simeq 1 \text{ Jm}^{-2}$ et $G = 0.5 \text{ } \mu\text{m}$; σ_0 vaut alors 1.44 MPa. La contrainte seuil reste donc, dans notre domaine d'étude, faible et pourra sans doute être par la suite négligée, si elle existe.

Il peut être également intéressant de comparer les taux de déformation calculés à partir des relations de COBLE et NABARRO à l'équation (3 - 8) proposée par ASHBY, dans les cas où un des deux mécanismes de diffusion prédomine. Dans le cas de la diffusion en volume (i.e. $D_v \gg \delta_b D_b/G$), on obtient (en négligeant σ_0) :

$$\dot{\epsilon}_{DA}/\dot{\epsilon}_{HN} = 100/14 = 7.1 \quad (3 - 9)$$

et dans le cas de la diffusion au joint de grain (i.e. $D_v \ll \delta_b D_b/G$) :

$$\dot{\epsilon}_{DA}/\dot{\epsilon}_C = 330/14\pi = 7.5 \quad (3 - 10)$$

Le glissement des joints de grain accommodé par diffusion, permet donc d'obtenir une vitesse de déformation plus grande d'un ordre de grandeur que dans le cas des mécanismes de fluage de type COBLE ou NABARRO HERRING. Toutefois il est difficile à partir des expériences de fluage de déterminer quel mécanisme rentre en jeu (notamment du fait de l'imprécision des mesures des coefficients de diffusion).

GIFKINS (1978) a proposé un modèle sensiblement différent en remarquant que le modèle de ASHBY et VERRALL reste bidimensionnel, et qu'il ne rend pas compte des modifications de section dans les éprouvettes. Le modèle de GIFKINS prend également en compte le fait que la déformation a lieu sans allongement des grains. Le mécanisme élémentaire du modèle est présenté par la figure 3-4. On peut distinguer trois étapes : (a) après un petit incrément de déformation, il apparaît entre les quatre grains une dépression ; (b) le trou s'élargit et est progressivement rempli par un grain émergeant dans le plan des quatre grains initiaux ; (c) le réseau de joints de grain s'ajuste pour respecter l'équilibre des tensions de ligne. Le modèle ne prévoit pas de contrainte seuil. GIFKINS utilise ce modèle dans le cas où la déformation se fait par montée et glissement de dislocations dans les joints de grain (GIFKINS, 1976).

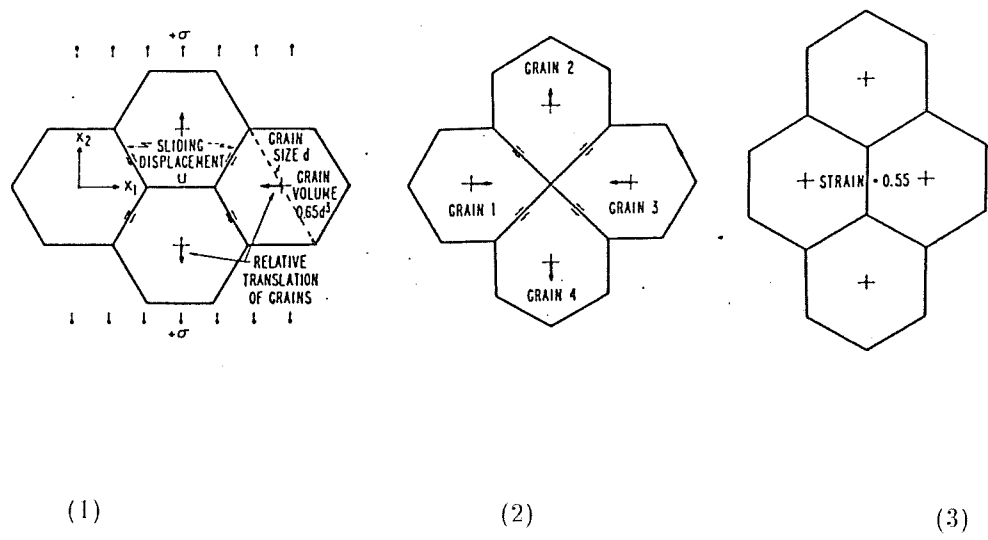


Figure 3-3
Modèle de glissement des grains de ASHBY-VERRALL

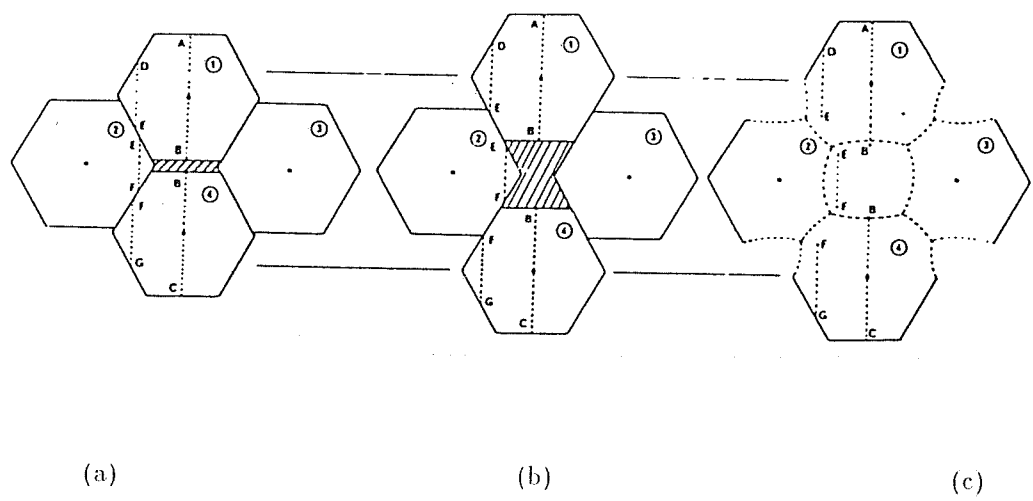
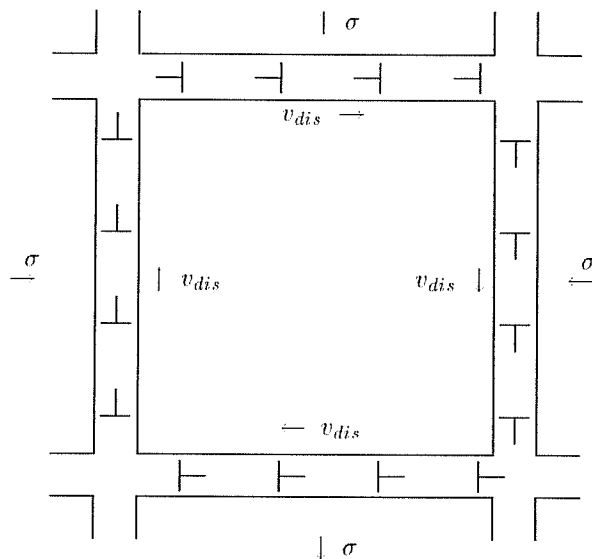


Figure 3-4
Modèle de glissement de grains de GIFKINS

**Figure 3-5**

Dislocations de joint de grain et sens de montée (ARZT, 1983b)

3.3. Fluage diffusion contrôlé par les réactions d'interfaces

Les modèles de fluage diffusionnel présentés auparavant (fluage COBLE, NABARRO, ASHBY-VERRALL) supposent que les joints de grain sont des sources et des puits parfaits de lacunes. En fait la matière quitte les faces en compression et aboutit sur les faces en tension ; les sites de départ et d'arrivée des atomes étant les cœurs des dislocations. Les processus de diffusion mettent donc en jeu les entités discrètes que sont les dislocations ; il apparaît donc que dans certains cas il convient de ne pas considérer les joints de grain comme des sources et des puits parfaits de lacunes (ASHBY, 1969) (BURTON, 1972).

- Le fait que le nombre de dislocations d'interface soit limité, entraîne une correction sur la valeur du taux de déformation donnée par l'équation (3 – 6) par un facteur valant (ARZT, 1983b) :

$$f_{corr} = \left(\frac{N^2}{N^2 + \frac{1}{2}} \right) \quad (3 - 11)$$

N représente le nombre de dislocations par face. Si $N \gg 1$ la correction devient négligeable.

- Considérons la figure 3-5 ; le flux de matière entre les dislocations entraîne leur montée dans le joint de grain. Chaque fois qu'une dislocation arrive dans le coin du grain, elle produit un incrément de déformation de cisaillement qui vaut $2\delta\epsilon_{xy} = b_n/G$, où b_n représente la composante du vecteur de Burgers normale au plan du joint de grain. Soit d_{dis} la densité de dislocation dans le joint (en m^{-1}), et v_{dis} la vitesse de montée des dislocations ; la vitesse de déformation vaut alors :

$$2\dot{\epsilon} = \frac{d_{dis} b_n v_{dis}}{G} \quad (3 - 12)$$

La vitesse de montée s'exprime comme le produit d'une mobilité M et d'une force par unité de longueur agissant sur la dislocation dans le sens de la montée $F = b_n \sigma$ (relation de PEACH et KOHLER). Par

Contrainte (MPa)	20.7 †	34.5 †	69.0 †	137.9 †		20.0 ‡	50.0 ‡
exposant n	2.0	1.67	1.25	1.11		1.40	1.20

Table 3-1

Exposant de contrainte n en fonction de la contrainte appliquée (Al_2O_3)
† $G = 1.2 \mu\text{m}$ (CANNON, 1980) ; ‡ $G = 0.8 \mu\text{m}$, $T = 1450^\circ\text{C}$ (FRIDEZ, 1986)

ailleurs la densité de dislocations est égale à : $d_{dis} \simeq \sigma/(\mu b_b)$ (μ module de cisaillement, b_b norme du vecteur de Burgers). On supposera en outre que la mobilité ne dépend pas de la contrainte. La vitesse de déformation contrôlée par les réactions d'interface vaut donc :

$$\dot{\epsilon}_{RI} \propto \frac{b_n^2 M}{\mu b_b G} \sigma^2 \propto \frac{\sigma^2}{G} \quad (3-13)$$

Pour que la déformation ait lieu il faut que les deux mécanismes (diffusion et réaction d'interface) entrent en action ; c'est à dire que le mécanisme le plus lent contrôlera la déformation du matériau. La vitesse de déformation est alors donnée par (ARZT, 1983b) :

$$\frac{1}{\dot{\epsilon}_{eq}} = \frac{1}{\dot{\epsilon}_{RI}} + \frac{1}{\dot{\epsilon}_{diff}} \quad (3-14)$$

En posant $\dot{\epsilon}_{RI} = A_1 \sigma_{eq}^2$ et $\dot{\epsilon}_{diff} = A_2 \sigma_{eq}$, on peut facilement calculer la vitesse de déformation qui vaut :

$$\dot{\epsilon}_{eq} = \frac{A_1 A_2 \sigma_{eq}^2}{A_2 \sigma_{eq} + A_1} \quad (3-15)$$

Quand $A_2 \sigma_{eq} \gg A_1$, l'expression précédente tend asymptotiquement vers la droite d'équation :

$$\dot{\epsilon}_{eq} = A_1 (\sigma_{eq} - A_1/A_2) \quad (3-16)$$

l'extrapolation des résultats de fluage obtenus à fortes contraintes vers les basses contraintes conduit à introduire une contrainte seuil σ_y alors que pour les faibles contraintes la déformation est limitée par les réactions d'interface. La contrainte seuil vaut alors :

$$\sigma_y = A_1/A_2 \quad (3-17)$$

On peut également calculer l'exposant de contrainte n :

$$n = \frac{\partial \ln(\dot{\epsilon}_{eq})}{\partial \ln(\sigma_{eq})} = \frac{A_2 \sigma_{eq} + 2A_1}{A_2 \sigma_{eq} + A_1} \quad (3-18)$$

De la même façon, on peut calculer l'énergie d'activation Q . On note Q_1 et Q_2 les énergies d'activations des deux mécanismes ; $A_i = A_i^0 \exp(-Q_i/RT)$:

$$Q = -R \frac{\partial \ln(\dot{\epsilon}_{eq})}{\partial (1/T)} = Q_1 + Q_2 - \frac{\sigma_{eq} A_2 Q_2 + A_1 Q_1}{\sigma_{eq} A_2 + A_1} \quad (3-19)$$

L'exposant de contrainte n'est pas constant et diminue quand la contrainte appliquée augmente. Cet effet a été observé pour les aluminés à grains fins ($G \simeq 1 \mu\text{m}$) par CANNON (1980) et FRIDEZ (1986). Leurs résultats sont résumés dans le tableau 3-1.

3.4. Diffusion ambipolaire

Dans un composé ionique de formule générale $A_\alpha B_\beta$ où A est le cation de valence $\beta+$ et B l'anion de valence $\alpha-$, les deux espèces chimiques doivent diffuser pour que la déformation se produise effectivement. Pour chaque espèce deux chemins de diffusion sont possibles : joints de grain ou volume. Les chemins de diffusion de chaque espèce peuvent être différents (LANGTON, 1978). La diffusion de chaque espèce sera contrôlée par le mécanisme de diffusion le plus rapide ; la déformation d'ensemble est alors contrôlée par la plus lente des deux espèces ; soit :

$$\text{contrôle} = \text{Min} \left\{ \text{Max} \left(\dot{\epsilon}_{\text{Coble}}^{\text{Cation}}, \dot{\epsilon}_{\text{Nabarro}}^{\text{Cation}} \right), \text{Max} \left(\dot{\epsilon}_{\text{Coble}}^{\text{Anion}}, \dot{\epsilon}_{\text{Nabarro}}^{\text{Anion}} \right) \right\} \quad (3-20)$$

On peut mettre la loi de fluage sous la forme suivante :

$$\dot{\epsilon}_{eq} = \frac{14\Omega_m}{k_B T G^2} D_{\text{complexe}} \sigma_{eq} \quad (3-21)$$

où Ω_m est le volume de la "molécule" $A_\alpha B_\beta$, et où D_{complexe} est un coefficient de diffusion complexe qui vaut (LANGTON, 1978) (CANNON, 1980) (GORDON, 1973) :

$$D_{\text{complexe}} = \frac{\left(D_v^+ + \frac{\pi\delta_b D_b^+}{G} \right) \left(D_v^- + \frac{\pi\delta_b D_b^-}{G} \right)}{\beta \left(D_v^+ + \frac{\pi\delta_b D_b^+}{G} \right) + \alpha \left(D_v^- + \frac{\pi\delta_b D_b^-}{G} \right)} \quad (3-22)$$

L'exposant "+" désigne le cation et l'exposant "-" désigne l'anion. Le coefficient de diffusion complexe intègre donc à la fois les mécanismes de type COBLE ou NABARRO et les deux espèces chimiques présentes dans le composé. En tenant compte des grandeurs relatives des différents coefficients de l'équation précédente, l'expression du coefficient de diffusion complexe se simplifie en général de sorte à ne faire apparaître qu'un seul coefficient de diffusion : celui du couple chemin—espèce qui contrôle la déformation.

3.5. Cartes de déformation

Les paramètres contrôlant la vitesse de déformation en fluage sont la température, la contrainte et la taille de grain. Le principe de construction des cartes de déformations consiste à fixer une de ces trois variables et à tracer dans le plan des deux autres les domaines dans lesquels la déformation est contrôlée par un mécanisme de déformation donné (FROST, 1982). Outre les mécanismes de déformation déjà cités (diffusion, réaction d'interface), on peut également incorporer dans les cartes les mécanismes de fluage en loi puissance (qui correspondent à la montée de dislocation) et la plasticité instantanée. Dans le cas des céramiques polycristallines les mécanismes de diffusion sont en général les seuls à rentrer en jeu lors du fluage. La figure 3-6 donne un exemple de carte de déformation pour l'alumine à 1500°C ; il convient de noter que le glissement basal dans l'alumine peu s'activer à de faibles contraintes, cependant pour obtenir une déformation compatible dans un polycristal, il convient d'activer cinq systèmes de glissement indépendants de sorte que la déformation plastique ne se produit que lorsque les glissements prismatiques et pyramidaux sont également actifs.

De manière générale, il convient de noter que les cartes de déformations ne peuvent avoir qu'un caractère indicatif compte tenu des fortes incertitudes sur les coefficients utilisés dans les équations. C'est notamment le cas des coefficients de diffusions dont la mesure reste très délicate. Notons en outre que dans le cas particulier de l'alumine, ces coefficients peuvent fortement varier selon le contenu en impuretés de la céramique (*cf.* (LESSING, 1977) par exemple).

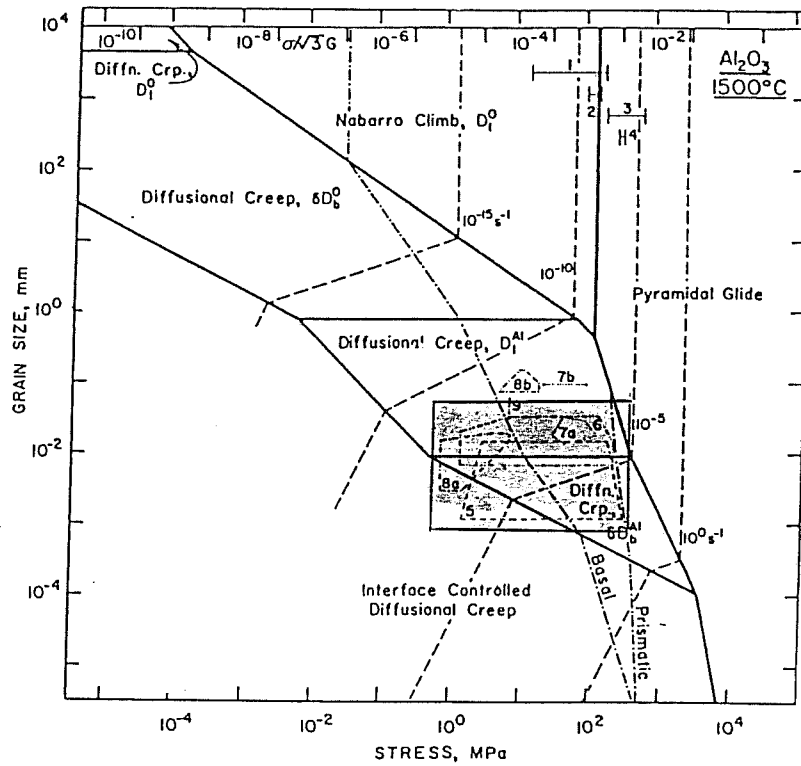


Figure 3-6

Carte de déformation pour l'alumine à 1500 °C , les zones grisées représentent les domaines expérimentaux effectifs (d'après (HEUER, 1980)).

3.6. Effet de la pression et de l'endommagement

Dans cette partie nous nous intéressons à l'effet de la pression et de l'endommagement sur le fluage. Nous calculons l'exposant de contrainte mesuré dans un essai uniaxial lorsque la pression est introduite dans la loi de fluage. Nous étudions ensuite l'influence que peut avoir le fait de négliger l'endommagement lors d'un essai de fluage, sur la mesure des paramètres de la loi de fluage. Ainsi par exemple, GRUFFEL *et col.* (1987) trouvent que la vitesse de fluage de l'alumine testée en traction est plus élevée que la vitesse mesurée en compression, pour une contrainte macroscopique égale en valeur absolue.

Effet de la pression : La pression peut théoriquement réduire la vitesse de déformation par fluage en diminuant le nombre de défauts permettant la diffusion (FROST, 1982). La forme générale de la loi de fluage pourrait être alors, en utilisant les invariants du tenseur des contraintes :

$$\dot{\epsilon}_{eq} = A(G, T, \alpha_i, \dots) \sqrt{3J_2}^{n_0} \exp\left(\frac{I_1 \Omega_m}{3k_B T}\right) \quad (3-23)$$

Nous nous limiterons au cas des matériaux parfaitement denses ; lors d'un essai uniaxial il y a alors équivalence entre vitesse de déformation axiale $\dot{\epsilon}_{zz}$ et vitesse de déformation équivalente, et entre contrainte axiale σ_{zz} et contrainte équivalente. Dans le cas du fluage uniaxial (compression ou traction), l'équation précédente devient (la contrainte σ étant toujours comptée positivement) :

$$\dot{\epsilon}_{eq} = A \sigma^{n_0} \exp\left(\eta \frac{\sigma \Omega_m}{3k_B T}\right) \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \eta = -1 & \text{en compression} \\ \eta = 1 & \text{en traction} \end{cases} \quad (3-24)$$

Ainsi, lors d'un essai simple de fluage uniaxial, l'exposant de contrainte n calculé à partir de la mesure de la vitesse de déformation et de la contrainte (toujours comptée positivement) pourra varier en fonction de la contrainte appliquée :

$$n = \frac{\partial \ln(\dot{\epsilon})}{\partial \ln(\sigma)} = n_0 + \eta \frac{\Omega_m}{3k_B T} \sigma \quad (3-25)$$

Dans le cas du fluage diffusion (*cf.* chapitre 3.1.), il n'est plus licite, si le terme $\exp(\Omega_m \sigma / 3k_B T)$ est assez différent de 1, de linéariser le sinus hyperbolique de l'équation (3-3). La loi de fluage doit s'écrire :

$$\dot{\epsilon}_{eq} = A(G, T, \alpha_i, \dots) \sinh(\alpha \sqrt{3J_2}) \exp\left(\frac{\alpha I_1}{3}\right) \quad (3-26)$$

avec $\alpha = \frac{\Omega_m}{k_B T}$

L'exposant de contrainte n calculé de façon conventionnelle dans un essai de fluage vaudra :

$$n = \frac{(\eta/3 + 1) \exp((\eta/3 + 1)\alpha\sigma) - (\eta/3 - 1) \exp((\eta/3 - 1)\alpha\sigma)}{\exp((\eta/3 + 1)\alpha\sigma) - \exp((\eta/3 - 1)\alpha\sigma)} \alpha\sigma \quad (3-27)$$

Quand $\sigma \rightarrow 0$, n tend vers 1, ce qui est en bon accord avec l'équation (3-25) en prenant $n_0 = 1$. Quand $\sigma \rightarrow +\infty$ il convient de distinguer deux cas : si $\eta = 1$ (traction), n tend asymptotiquement vers la droite d'équation $n = \frac{4}{3}\alpha\sigma$; si $\eta = -1$, n tend vers la droite d'équation $n = \frac{2}{3}\alpha\sigma$ (*cf.* figure 3-7).

Application numérique : Afin de quantifier l'ordre de grandeur des effets de la pression sur le fluage, considérons le cas de l'alumine testée sous des conditions usuelles en CIC : $p = 100$ MPa et $T = 1573$ K. Dans ce cas la déformation est contrôlée par la diffusion de l'ion Al^{3+} dans les joints de grain. Il convient en outre de considérer le volume "moléculaire" approprié en définissant un volume effectif (Ω_{eff}) (FROST, 1982) :

$$\begin{cases} \Omega_{eff} = \Omega_m/3 & \text{contrôle par } \text{O}^{2-} \\ \Omega_{eff} = \Omega_m/2 & \text{contrôle par } \text{Al}^{3-} \end{cases} \quad (3-28)$$

où Ω_m représente le volume de la "molécule" Al_2O_3 . On a donc dans le cas de l'alumine :

$$\begin{aligned} \Omega_m &= 4.25 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3 \quad \text{soit} \quad \Omega_{eff} = 2.12 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3 \\ \frac{p\Omega_{eff}}{k_B T} &= 0.098 \\ \text{correction de pression} &: \exp\left(-\frac{p\Omega_{eff}}{k_B T}\right) = 0.91 \end{aligned} \quad (3-29)$$

On peut donc s'attendre en général à des effets de la pression assez faibles (inférieurs à 10%). Dans le cas du pressage à chaud et du forgeage les effets seront encore moins importants, car les pressions employées sont en général beaucoup plus faibles ($\simeq 30$ MPa). Notons que dans le cas des matériaux poreux, il conviendrait de définir une pression macroscopique équivalente représentant la pression effective existant dans les grains.

Exposant de contrainte et endommagement : Nous montrons ici que le fait de négliger l'endommagement du matériau dans l'évaluation de l'exposant de contrainte n peut amener des erreurs. L'exposant de contrainte doit être défini à partir de la loi de fluage du matériau : $n = \partial \ln(\dot{\epsilon}_{eq}) / \partial \ln(\sigma_{eq})$; il convient d'utiliser les contraintes et vitesses de déformation équivalentes (*cf.* chapitre 1.). Dans le cas d'un matériau parfaitement dense, n peut être calculé en remplaçant dans la formule précédente $\dot{\epsilon}_{eq}$ par $\dot{\epsilon}_{zz}$ et σ_{eq} par σ_{zz} dans le cas d'un essai de fluage (contrainte selon l'axe Oz). Si le matériau est endommagé cette substitution n'est plus licite, et l'exposant de contrainte $n^* = \partial \ln(\dot{\epsilon}_{zz}) / \partial \ln(\sigma_{zz}) \neq n$ ne caractérise plus le matériau, mais à la fois le matériau et l'endommagement. A titre d'exemple nous allons évaluer

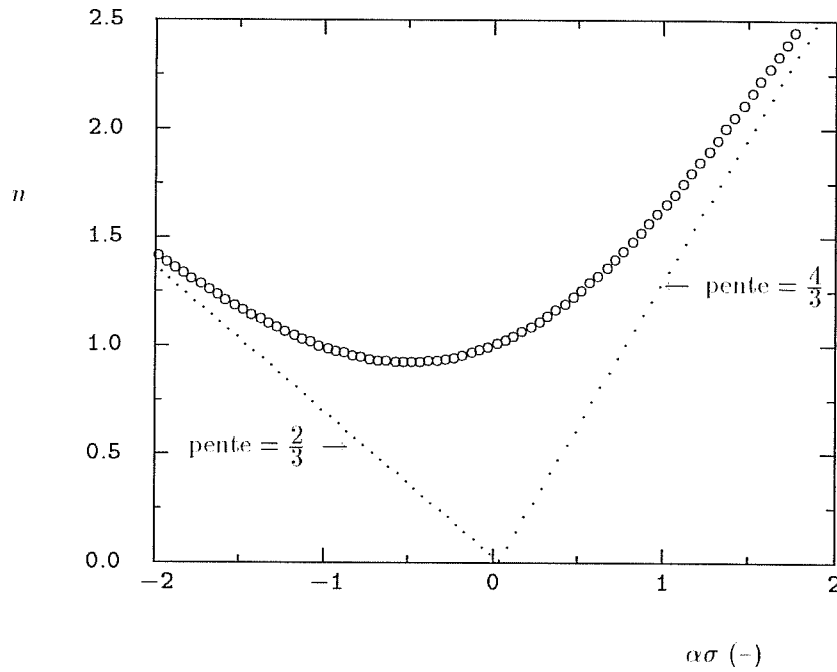


Figure 3-7

Variation de l'exposant de contrainte n en fonction de la contrainte appliquée dans un essai de fluage uniaxial : effet de la pression.

n^* dans le cas du modèle de ROUSSELIER (compte tenu de la modification proposée au chapitre 1.3.2.). Le tenseur des contraintes vaut dans l'essai uniaxial :

$$\tilde{\sigma} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \eta\sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (3-30)$$

σ_{zz} est toujours comptée positive, et η vaut 1 en traction et -1 en compression ; $\dot{\epsilon}_{zz}$ est également positive. La contrainte équivalente modifiée pour qu'elle soit nulle en $\tilde{\sigma} = 0$, vaut alors (formule (1-47)) :

$$\sigma_{eq} = \frac{\sigma_{zz}}{\rho} + \sigma_1(1-\rho) D \left(\exp \left(\frac{\eta\sigma_{zz}}{3\rho\sigma_1} \right) - 1 \right) \quad (3-31)$$

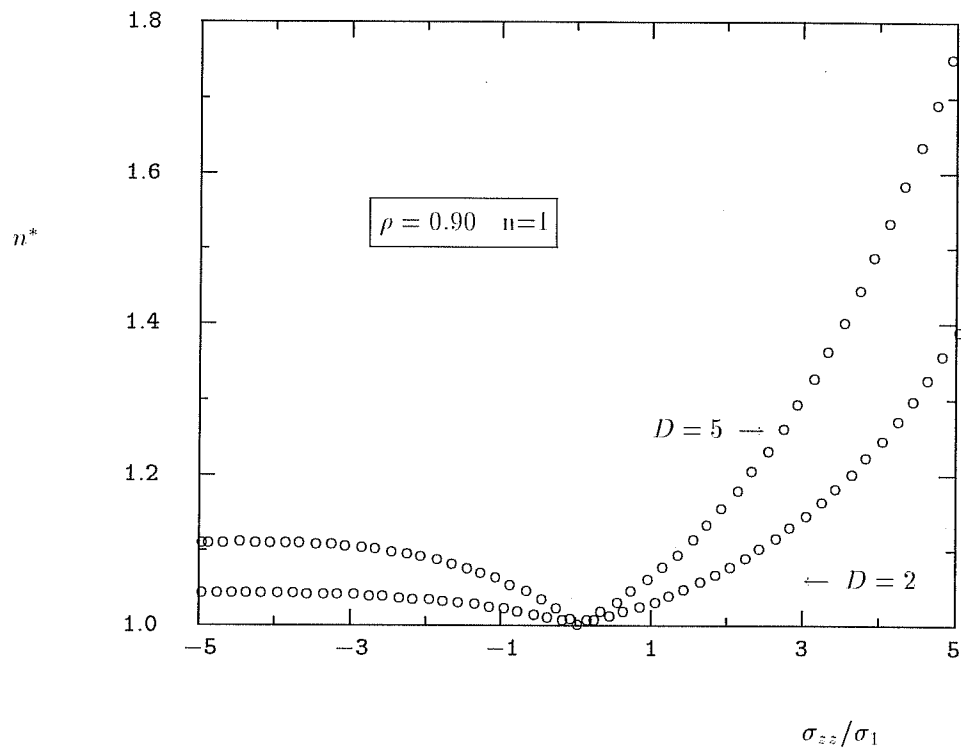
On suppose que la loi de fluage s'écrit simplement $\dot{\epsilon}_{eq} = A\sigma_{eq}^n$. La vitesse de déformation axiale vaut alors en notant $\tau^* = \sigma_{zz}/\sigma_1$ (équations (1-44) et (1-46)) :

$$\dot{\epsilon}_{zz} = A\sigma_1^n \left[\frac{\tau^*}{\rho} + (1-\rho) D \left(\exp \left(\frac{\eta\tau^*}{3\rho} \right) - 1 \right) \right]^{n+1} \left(\frac{\tau^*}{\rho} \right)^{-1} \quad (3-32)$$

L'exposant de contrainte apparent n^* vaut alors :

$$n^* = (n+1) \frac{\frac{\tau^*}{\rho} + (1-\rho) D \frac{\eta\tau^*}{3\rho} \exp \left(\frac{\eta\tau^*}{3\rho} \right)}{\frac{\tau^*}{\rho} + (1-\rho) D \left[\exp \left(\frac{\eta\tau^*}{3\rho} \right) - 1 \right]} - 1 \quad (3-33)$$

n^* est représenté en fonction de la contrainte macroscopique appliquée à la figure 3-8. On constate que n^* est supérieur à n et que les valeurs sont très différentes selon que l'on se trouve en traction ou en compression.

**Figure 3-8**

Variation de l'exposant de contrainte n en fonction de la contrainte appliquée dans un essai de fluage uniaxial : effet de l'endommagement.

4. Croissance granulaire

La croissance granulaire est un processus par lequel la taille moyenne des grains d'un polycristal augmente. La force motrice est la diminution de l'énergie libre associée aux joints de grains. De nombreux facteurs peuvent influencer la cinétique de croissance ; dans cette étude nous nous intéresserons principalement au rôle inhibiteur de la porosité et aux interactions croissance de grain/déformation. Nous proposons enfin un modèle rendant compte de l'accélération de la croissance granulaire durant la déformation, qui s'applique à la fois aux matériaux denses et poreux soumis à des chargements mécaniques multiaxiaux.

4.1. Croissance granulaire normale

La croissance granulaire normale est observée à haute température ($T > 0.5T_f$) sur de nombreux matériaux (métaux et céramiques). Elle se caractérise par une distribution en tailles et formes de grains relativement étroite ; de plus on considère en général que la forme de la distribution de tailles de grain ne dépend pas du temps (ATKINSON, 1988). Les modèles de croissance granulaire les plus simples ne s'intéressent qu'à un seul grain à l'intérieur d'un milieu homogène ; d'autres modèles s'intéressent à la distribution de taille de grain et à son évolution ; enfin d'autres approches permettent la simulation de la croissance granulaire en coupe 2-D et éventuellement en 3-D.

• Modèles à un grain

Le déplacement du joint de grain est modélisé par la migration d'atomes générée par la courbure du grain. La vitesse de migration v_{mig} est alors donnée par (BURKE, 1952) (BROOK, 1976) :

$$v_{mig} = M.F \quad (4-1)$$

M représente la mobilité du joint et F la force par unité de surface. Si on considère que le grain est sphérique (diamètre G = taille de grain), F est alors donnée par :

$$F = \frac{4\gamma_b}{G} \quad (4-2)$$

De plus si on considère que γ_b est indépendante de la taille de grain et du temps, et que M est une constante, on a alors après intégration de l'équation (4-2) :

$$G^2 - G_0^2 = Kt \quad (4-3)$$

où K ne dépend que de la température ; G_0 représente la taille de grain initiale. Ce type d'évolution (loi parabolique) n'est en pratique observée que sur les matériaux très purs. En général la variation de taille de grain peut être représentée par la formule suivante :

$$G^{m+1} - G_0^{m+1} = Kt \quad (4-4)$$

ou $G = Kt^{1/(m+1)}$ si $G \gg G_0$

m varie pratiquement entre 1 et 3 (ATKINSON, 1988). De nombreux phénomènes peuvent freiner la croissance granulaire : porosité, impuretés, précipités (ASHBY, 1968), ... BROOK (1976) a recensé les différents mécanismes de contrôle de la croissance granulaire et les valeurs correspondantes du paramètre m (cf. Table 4-1).

	$m + 1$
contrôle par la porosité	
diffusion surfacique	4
diffusion volumique	3
transport en phase vapeur ($P = \text{constante}$)	3
transport en phase vapeur ($P = 4\gamma_s/G$)	2
contrôle par l'interface	
système pur	2
système impur	
coalescence d'une seconde phase par diffusion en volume	3
coalescence d'une seconde phase par diffusion au joint de grain	4
diffusion à travers une seconde phase continue	3
dragage d'impuretés (faible solubilité)	3
dragage d'impuretés (haute solubilité)	2
$P = \text{pression}$	

Tableau 4-1

Valeurs du paramètre m (équation (4-4)) pour différents mécanismes de migration des joints (BROOK, 1976)

• Modélisation de la distribution de tailles de grain

Ces modèles s'attachent à décrire l'évolution de la distribution de tailles de grains d'un polycristal représentée par sa fonction de répartition $g(R, t)$. Durant le processus de croissance, la taille moyenne augmente et le nombre de grains diminue. Le changement de taille peut résulter de : (1) un processus analogue à la diffusion dans lequel les grains changent de taille du fait d'un "gradient de concentration" $\partial g / \partial R$; (2) une vitesse de croissance (équation (4-1)) conséquence de la force motrice. Il faut toutefois noter que les bases physiques de l'analogie avec la diffusion restent peu claires (ATKINSON, 1988). Le flux de grains $j(R, t)$ est alors donné par :

$$j = -D \frac{\partial g}{\partial R} + g v_{mig} \quad (4-5)$$

D s'apparente à un coefficient de diffusion qui dépend seulement de la mobilité des grains. La continuité du "flux" s'écrit alors :

$$\frac{\partial g}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial R} (-j) = \frac{\partial}{\partial R} \left(D \frac{\partial g}{\partial R} \right) - \frac{\partial}{\partial R} (g v_{mig}) \quad (4-6)$$

A partir de l'équation de continuité deux traitements sont alors possibles : (1) considérer que le terme dû à la force motrice ($\partial g v_{mig} / \partial R$) est prépondérant (HILLERT, 1965) ; (2) considérer que le déplacement des joints est un phénomène aléatoire et que le terme de "diffusion" est prépondérant (LOUAT, 1974). HILLERT propose la forme suivante pour la vitesse de migration des joints de grains :

$$v_{mig} = \alpha M \gamma_b \left(\frac{1}{R_{crit}(t)} - \frac{1}{R} \right) \quad (4-7)$$

α est une facteur géométrique constant et R_{crit} ne dépend que du temps. Les deux types d'hypothèses sur les simplifications de la formule (4-6) amènent le même résultat sur la variation de la taille de grain moyenne : $G \propto t^{1/2}$ soit $m = 1$.

PANDE (1987) considère que le taux de variation de la taille de grain peut se mettre sous la forme :

$$\dot{G} = -\frac{\alpha}{G} + B \quad \text{avec } \alpha > 0 \quad (4-8)$$

où B est un bruit. Pour les petits grains le terme α/G est prépondérant et le grain tend à disparaître ; pour les gros grains la croissance est essentiellement aléatoire. PANDE trouve également $m = 1$. Pour rendre compte des différentes valeurs du paramètre m , PANDE propose de modifier la formule précédente :

$$G^a \dot{G} = -\frac{\alpha}{G} + B \quad (4-9)$$

L'exposant de taille de grain est alors égal à $1 + a$.

- Simulation numérique de la croissance de grain

Une autre méthode pour étudier le grossissement de grain est de travailler de façon incrémentale sur la distribution de taille de grain en se donnant une loi de croissance et une distribution initiale (NOVIKOV, 1978). On peut également traiter le problème en digitalisant la structure cristalline et en se donnant une loi de migration des interfaces (ANDERSON, 1989). On peut ainsi obtenir l'évolution de la distribution en fonction du temps, des informations sur les voisinages *etc.* ... On peut également obtenir une valeur du paramètre m : il apparaît que m dépend des paramètres du modèle, mais aussi de la plage de résultats numériques choisis pour le calculer. Ainsi NOVIKOV sélectionne pour calculer m , les tailles de grain moyennes telles que : $G > \alpha G_0$ (G_0 étant la taille de grain initiale). Si α varie de 4.5 à 1.8, m varie de 2.0 à 5.0. Les mêmes résultats ont été obtenus par ANDERSON *et col.* Il apparaît donc que le paramètre m peut ne pas être constant pour un mécanisme de croissance donné.

4.2. Interaction croissance granulaire—porosité

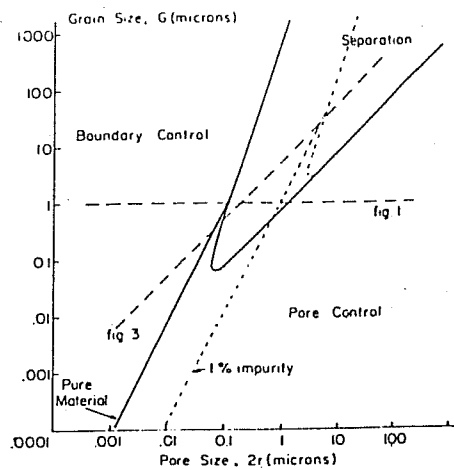
Durant le processus de densification, la porosité peut empêcher la croissance granulaire en diminuant la mobilité des joints de grain. En règle générale, on considère que les pores se trouvant sur le joint, doivent être entraînés lors de la migration du joint. Plusieurs phénomènes peuvent intervenir (BROOK, 1969) (HSUEH, 1982) (SPEAR, 1982) : (1) la vitesse de migration du pore est contrôlée par d'autres facteurs que la porosité (*cf.* Table 4-1) qui ne joue alors aucun rôle particulier ; (2) la porosité de faible mobilité impose la vitesse de migration du pore ; (3) la porosité ayant une plus faible mobilité que le joint, se sépare du joint et passe dans le grain ; elle devient alors beaucoup plus difficile à faire disparaître (*cf.* figure 4-1).

Dans le cas d'un contrôle par la porosité, différents mécanismes peuvent contrôler la mobilité des pores (*cf.* Table 4-1) (KINGERY, 1965b) (NICHOLS, 1966). Une approche intéressante consiste à coupler la cinétique de croissance granulaire à la cinétique de densification. Ainsi ZHAO et HARMER (1988a) proposent la formule suivante pour le taux de croissance granulaire dans la cas où la mobilité du pore est contrôlée par la diffusion en surface et la densification par la diffusion en volume :

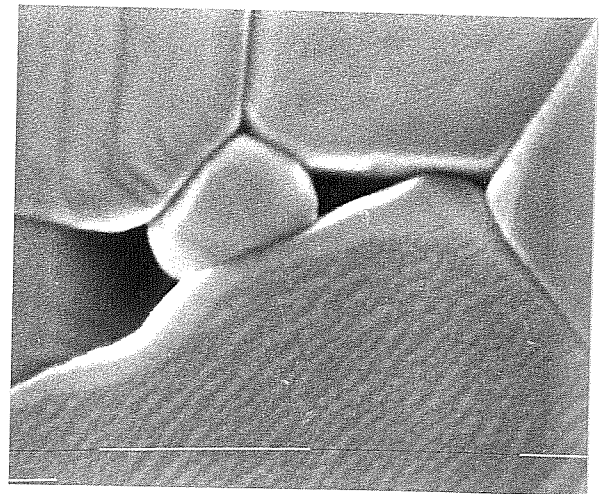
$$\dot{G} = \frac{A(T) N^{1/3}}{G^3 (1 - \rho)^{4/3}} \left(1 - \frac{G}{G_{max}} \right) \quad (4-10)$$

Où N est le nombre de sommets du grain occupés par la porosité, et G_{max} la plus grande taille de grain de la distribution. Quand la densité tend vers 1, la formule précédente donne une vitesse de croissance infinie ; mais étant donné que la taille des pores diminue la migration du joint est alors gouvernée par le joint lui-même (*cf.* figure 4-1 (a)).

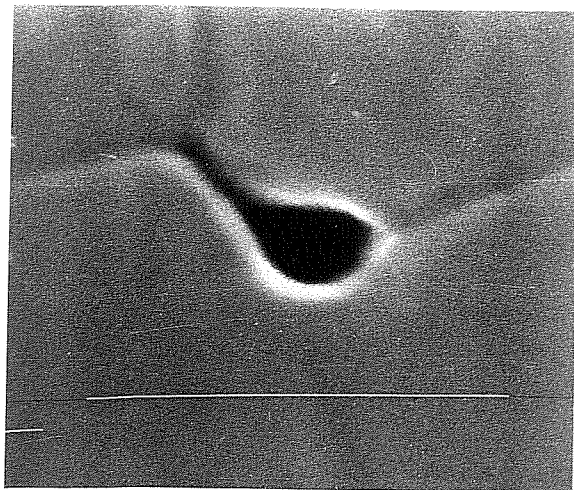
Les modèles précédents s'appliquent dans les cas où la porosité est de petite taille (*i.e.* $\ll G$). Dans le cas des plus fortes porosités (stades 1 et 2 du mécanisme de frittage de COBLE), CAMERON et RAJ (1988) dans le cas de l'alumine frittée à 1550°C, ainsi que BARRINGER et BOWEN (cités par ZHAO et HARMER (1988a)) dans le cas de l'oxyde de titane, trouvent que la croissance granulaire ne débute que lorsque la densité relative est égale à 90%. En fait la densité relative de 90% est atteinte en



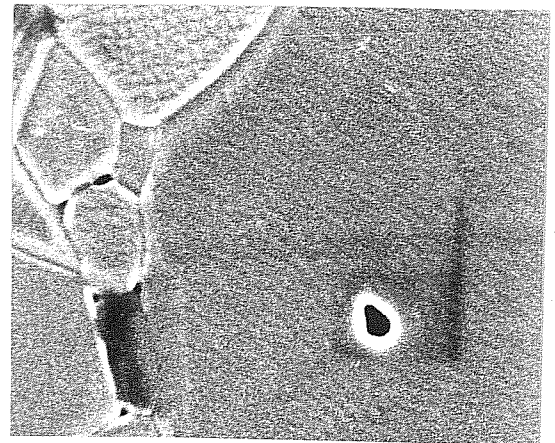
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 4-1

Porosité et joints de grain (Al_2O_3 frittée 1400°C , 100 heures). :

- (a) Schéma théorique délimitant les zones de contrôle par le joint, par la porosité et la zone de séparation joint/pore (d'après BROOK (1969)) ;
- (b) Pore intergranulaire ;
- (c) Pore intergranulaire entraîné par le joint ;
- (d) pore intragranulaire après séparation du joint

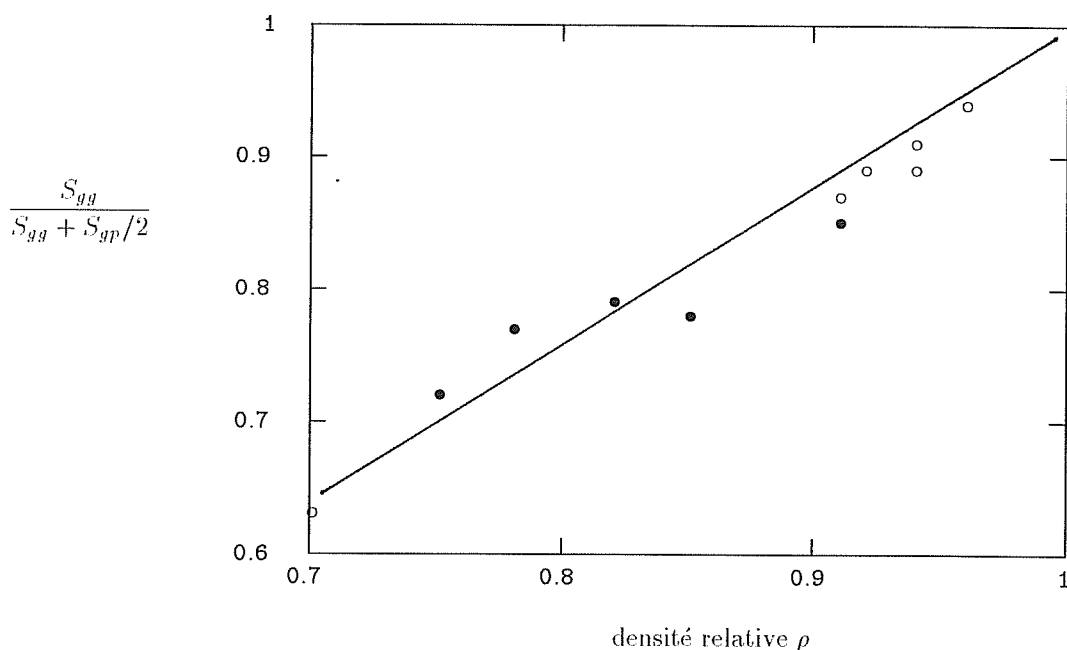


Figure 4-2

Rapport surface de joint de grain/surface totale à former, pour Al_2O_3 frittée (●) et pressée à chaud (○) en fonction de la densité relative

quelques minutes, alors qu'il faut plus d'une heure supplémentaire pour atteindre 96 à 98% de la densité théorique. Il est possible que durant le stade intermédiaire du frittage la croissance de grain ne soit pas totalement inhibée, mais que la durée de cette phase soit trop courte pour qu'une augmentation sensible de la taille de grain soit observable. Notons par ailleurs que les expériences de frittage à 1550°C menées par COBLE (1961b) sur de l'alumine précompactée à deux densités relatives initiales différentes (42 et 47%), montrent que les cinétiques de croissance de grain sont identiques sur les deux lots d'échantillons, bien que la différence initiale de densité soit maintenue lors du frittage. Par ailleurs tous les points expérimentaux obtenus pour des températures variant entre 1450°C et 1675°C , peuvent être représentés par la même équation ((4-4)) sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir la densité relative.

Dans le cas où la porosité se trouve essentiellement sous la forme de grands pores (*cf.* chapitre 2.), les grains ne sont pas en général au contact de la porosité et leur croissance doit pouvoir être décrite sans faire intervenir la densité relative. Seuls les grains bordant les grands pores, peuvent voir leur cinétique de croissance ralentie. Pour quantifier cet effet, nous pouvons évaluer la surface de joints de grain existant par rapport à la surface totale pouvant être formée. Soient S_{gg} la surface de joint de grain et S_{gp} la surface de l'interface grain—pore ; on peut considérer qu'il faut deux unités de surface grain—pore pour former une unité de surface grain—grain. Le rapport (surface de joint de grain/surface totale à former) est égal à :

$$\frac{S_{gg}}{S_{gg} + S_{gp}/2} \quad (4-11)$$

La figure 4-2 donne la variation de F_c en fonction de la densité relative, pour l'alumine (*cf.* chapitre 5.) frittée et pressée à chaud. Les différentes surfaces ont été mesurées par analyse d'image.

4.3. Interaction déformation—contrainte—croissance granulaire

La croissance granulaire au cours de la déformation peut avoir une influence sur la vitesse de fluage (TAGAI, 1968), en particulier dans le cas du fluage de type COBLE ou NABARRO-HERRING. Réciproquement la déformation peut accélérer la croissance granulaire. Ces effets ont déjà été observés sur l'alumine dense (dopée MgO) testée en fluage compression (FRIDEZ, 1985) (VENKATACHARI, 1986a), et sur les alliages métalliques superplastiques (CLARK, 1973) (WILKINSON, 1984a-b). Les modèles théoriques proposés pour rendre compte de ce phénomène s'appliquent aux matériaux denses testés en fluage uniaxial (compression ou traction).

4.3.1. Modèle de CLARK et ALDEN

CLARK et ALDEN (1973) pour rendre compte de la croissance granulaire observée lors de la déformation superplastique d'un alliage Sn-Bi, considèrent que la déformation visco-plastique crée un excès de lacunes (concentration n_x) au voisinage des joints. Le taux de variation de la concentration de lacunes est relié à la vitesse de déformation par la formule suivante :

$$\dot{n}_x = k_1 \dot{\epsilon} - k_2 n_x \quad (4-12)$$

Les paramètres k_1 et k_2 ne dépendent que de la température. $\dot{\epsilon}$ représente ici la vitesse de déformation axiale dans l'essai de traction ; dans le cas d'un matériau dense, elle est égale à la vitesse de déformation équivalente. L'équation (4-12) comporte donc un terme de production de lacunes ($k_1 \dot{\epsilon}$) et un terme de rappel ($k_2 n_x$). La vitesse de croissance normale \dot{G}_{sa} (i.e. sans excès de lacunes) s'écrit :

$$\dot{G}_{sa} = \frac{A}{G^m} \quad (4-13)$$

avec $m = 1$ dans le cas étudié par CLARK et ALDEN. L'excès de lacunes augmente la mobilité des joints de grains, et la vitesse de croissance de grain est alors donnée par :

$$\dot{G} = \frac{A + k n_x}{G^m} \quad (4-14)$$

On constate donc que l'exposant de taille de grain m reste le même pour la croissance normale et la croissance activée. Un test de traction sur un matériau superplastique se pratique en règle générale à température et à vitesse de déformation constantes. On peut alors intégrer les équations précédentes ; on suppose que l'excès de lacunes est initialement nul ($n_x = 0$) ; on obtient alors :

$$\begin{aligned} n_x(t) &= \frac{k_1}{k_2} \dot{\epsilon} (1 - \exp(-k_2 t)) \\ \dot{G}(t) &= \frac{A + K (1 - \exp(-k_2 t))}{G^m} \quad \text{avec } K = \frac{k_1}{k_2} k \dot{\epsilon} \\ G(t) &= \left(G_0^{m+1} + (m+1) \left[(A + K)t + \frac{K}{k_2} \exp(-k_2 t) \right] \right)^{\frac{1}{m+1}} \end{aligned} \quad (4-15)$$

en régime permanent pour $G \gg G_0$ on a :

$$G(t) = [(m+1)(A + K)]^{\frac{1}{m+1}} t^{\frac{1}{m+1}} \quad (4-16)$$

Le modèle de Clark et Alden permet aussi de rendre compte d'effets retardés. Supposons en effet que l'on déforme le matériau à vitesse constante ($\dot{\epsilon}$) et que l'on ait atteint le niveau d'équilibre des lacunes en excès (i.e. $\dot{n}_x = 0 \implies n_x = (k_1/k_2)\dot{\epsilon}$) ; si on arrête de déformer le matériau, l'excès de lacunes demeure

et continue à favoriser la croissance granulaire selon la loi suivante (l'instant $t = 0$ correspond à l'instant où l'on a arrêté de déformer le matériau, la taille de grain vaut alors G_1) :

$$n_x(t) = \frac{k_1}{k_2} \dot{\epsilon} \exp(-k_2 t)$$

$$G(t) = \left[G_1^{m+1} + (m+1) \left(At + \frac{K}{k_2} (1 - \exp(-k_2 t)) \right) \right]^{\frac{1}{m+1}} \quad (4-17)$$

pour $At \gg K/k_2$, on retrouve la cinétique de croissance normale.

Notons enfin que FRIDEZ (1986) a proposé dans le cas du fluage sous une contrainte constante de remplacer la formule (4-12) par :

$$\dot{n}_x = k_1 \sigma - k_2 n_x \quad (4-18)$$

Les conclusions précédentes (croissance activée, effets retardés) s'appliquent bien entendu dans le cas de cette description. En règle générale les deux formulations ne sont pas équivalentes car la vitesse de déformation dépend souvent de la taille de grain ; elles sont équivalentes dans le cas d'un matériau Newtonien ($\dot{\epsilon} \propto \sigma$) dont le comportement ne dépend pas de la taille de grain.

4.3.2. Modèle de WILKINSON et CACERES

Les données expérimentales obtenues sur plusieurs alliages métalliques superplastiques sollicités en traction à vitesse de déformation constante (WILKINSON, 1984a) (WILKINSON, 1984b) (WILKINSON, 1985) permettent de distinguer trois régimes de croissance granulaire : (1) aux très faibles vitesses de déformation, la croissance normale est prépondérante et la vitesse de sollicitation ne joue aucun rôle ; (2) la vitesse de croissance de grain est proportionnelle à la vitesse de déformation ; (3) on atteint la mobilité limite des joints de grains et la vitesse de croissance granulaire est à nouveau constante. La figure 4-3 illustre les trois régimes. WILKINSON et CACERES propose une description du phénomène permettant de rendre compte du second stade. Ces auteurs considèrent que la déformation se fait par glissement des grains ; toutefois il convient d'accomoder la déformation aux joints triples ; cette accommodation s'accompagne d'une création de dommage (dislocations dans les matériaux ductiles étudiés) ; la migration du joint permet de faire disparaître la zone de dommage. Il existe un biais géométrique qui permet aux gros grains de croître au profit des plus petits. La figure 4-4 résume la géométrie utilisée pour le modèle. La formule suivante permet de rendre compte des trois stades observés :

$$\dot{G} = \dot{G}_{sa} + \frac{aG\dot{\epsilon}\dot{G}_m}{aG\dot{\epsilon} + \dot{G}_m} \quad (4-19)$$

\dot{G}_{sa} représente la vitesse de croissance normale, \dot{G}_m la vitesse de croissance limite, a est un paramètre dépendant de la distribution de taille de grain, de la profondeur de la zone de dommage et de la part de déformation visco-plastique qui est effectivement due au glissement. Selon les valeurs relatives de paramètres \dot{G}_{sa} , \dot{G}_m et $aG\dot{\epsilon}$ la croissance est contrôlée par un des trois stades cités auparavant.

4.3.3. Effet d'une seconde phase

Dans les matériaux biphasés, la seconde phase finement dispersée peut inhiber la croissance de la première phase (phase majoritaire) (ASHBY, 1968). On peut alors considérer que la taille de grain de la première phase, lorsqu'elle est à l'équilibre, est décrite par la formule suivante (NES, 1985) :

$$G = \alpha \frac{r}{f} \quad (4-20)$$

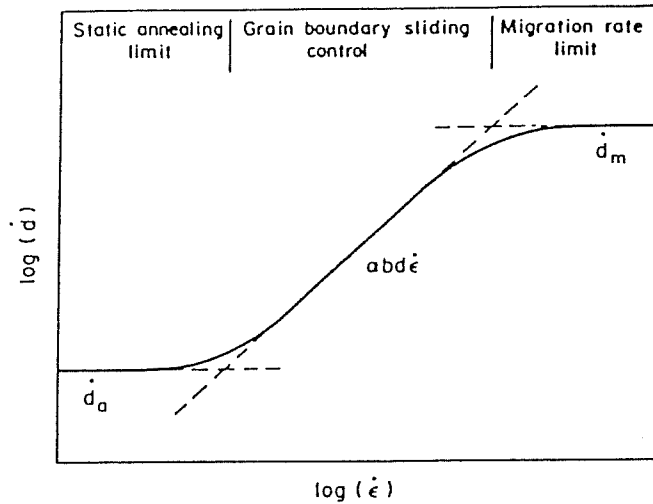


Figure 4-3

Représentation schématique de la vitesse de croissance de grain en fonction de la vitesse de déformation (d'après WILKINSON (1984b))

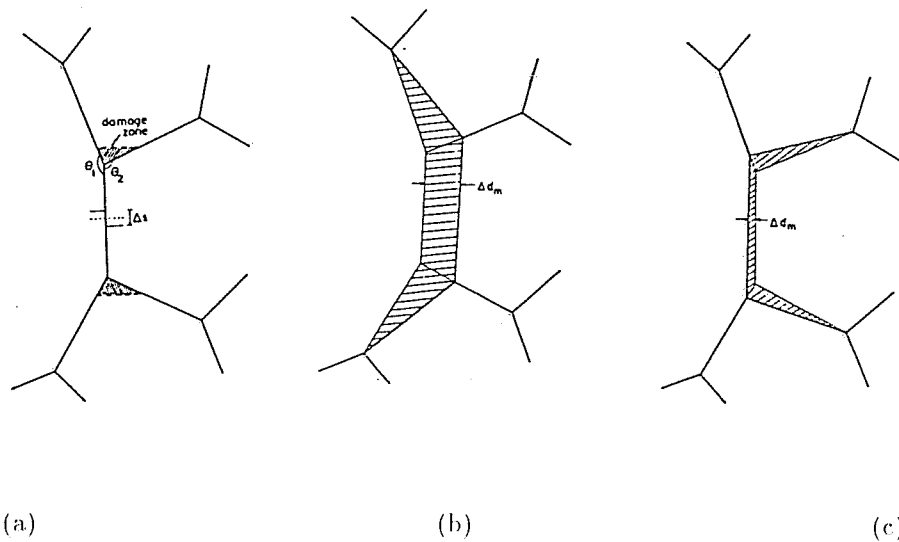


Figure 4-4

Géométrie du modèle de WILKINSON et CACERES pour l'accélération de la croissance granulaire lors de la déformation : (a) le glissement des grains produit un dommage aux joints triples ; (b) et (c) déplacement du joint nécessaire pour résorber le dommage : (b) migration vers le petit grain, (c) migration vers le gros grain. La comparaison des figures (b) et (c) illustre le biais géométrique qui permet aux grains les plus gros de grossir plus rapidement que les petits.

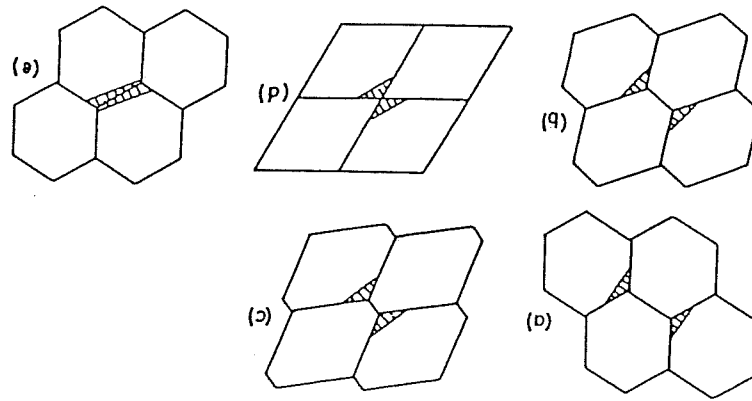


Figure 4-5

Mécanisme de glissement intergranulaire de ASHBY et VERALL et coalescence d'une seconde phase (d'après HOLM (1977))

où r est la taille des particules de la seconde phase et f sa fraction volumique. r/f correspond alors à une longueur caractéristique de répartition de ces précipités. Si on suppose que la croissance granulaire est contrôlée par les précipités qui se trouvent aux joints de grain, il est licite de penser que la taille de grain à l'équilibre est proportionnelle à cette longueur. La différentiation de cette équation donne :

$$\frac{dG}{G} = \frac{dr}{r} - \frac{df}{f} \quad (4-21)$$

la croissance de grain peut alors être due au grossissement des particules de la seconde phase ou à une diminution de leur fraction volumique.

• HOLM *et col.* (1977) se placent à fraction volumique constante et supposent que la déformation se fait selon le mécanisme de déformation proposé par ASHBY et VERALL (1973). Chaque fois qu'il s'opère un changement de voisins, deux particules de la seconde phase peuvent se regrouper et coalescer (cf. figure 4-5). Soit N le nombre de particules de la seconde phase par unité de volume. La variation de N en fonction de la déformation appliquée est alors donnée par (k étant une constante) :

$$\frac{dN}{d\epsilon} = -kN \quad (4-22)$$

La fraction volumique reste constante :

$$\frac{df}{d\epsilon} = 0 = \frac{4\pi r^3}{3} \frac{dN}{d\epsilon} + 4\pi r^2 N \frac{dr}{d\epsilon} \quad (4-23)$$

En combinant les deux équations précédentes on obtient :

$$\begin{aligned} r(\epsilon) &= r_0 \exp\left(\frac{k}{3}\epsilon\right) \\ G &= \frac{\alpha r_0}{f} \exp\left(\frac{k}{3}\epsilon\right) \end{aligned} \quad (4-24)$$

- On peut également envisager un phénomène de murissement d'Ostwald accéléré par le fait que la déformation augmente les coefficients de diffusion (*cf.* modèle de CLARK et ALDEN)

- NES (1985) suppose que durant la déformation superplastique les joints de grains bougent pour assurer le maintien de la structure équiaxe du matériau ; ceci peut amener la dissolution des précipités de la matrice lors du passage du joint. La fraction volumique de seconde phase est alors modifiée, ce qui amène un changement de la taille des grains selon la formule (4 – 21).

4.3.4. Approche de FRIDEZ

Les expériences de FRIDEZ (1986) (FRIDEZ, 1985) sur l'alumine dense en compression sous une contrainte constante montrent que lors de la déformation superplastique la croissance de grain peut être représentée par la loi suivante :

$$\dot{G} = \frac{A_0 \exp\left(\frac{V^* \sigma - Q}{k_B T}\right)}{G^3} \quad (4 - 25)$$

V^* est un volume d'activation, Q une énergie d'activation et σ la contrainte appliquée. La contrainte est toujours comptée positivement. L'exposant de taille de grain $m = 3$ ne varie pas. Pour les gammes de contraintes variant entre 20 et 40 MPa, le volume d'activation V^* est égal à quatre fois le volume moléculaire de l'alumine (FRIDEZ, 1986) ; pour des contraintes plus faibles il est beaucoup plus important.

4.3.5. Structure des joints de grain

VENKATACHARI et RAJ (1986a) ont également observé l'accélération de la croissance granulaire dans l'alumine (dopée 0.25% pondéral MgO) testée en fluage compression à 1693 K sous une contrainte variant entre 5 et 50 MPa. L'explication qu'ils donnent du phénomène, est illustrée par la figure 4-6. Les atomes des joints de grain ne sont pas arrangés de manière aléatoire, mais en relation avec la structure des cristaux se trouvant de part et d'autre du joint. On peut considérer que le joint peut être décrit comme une suite de marches sur lesquelles aboutissent les différents plans atomiques. La structure du joint peut être symétrique ou non symétrique (*cf.* figure 4-6). Durant le fluage diffusion les atomes sont ôtés ou enlevés de la surface du joint et les marches sont vraisemblablement les sites d'échange des atomes. Si des atomes sont amenés sur l'interface, les marches vont croître en entraînant une déformation macroscopique résultant du déplacement des cristaux. Dans un joint symétrique ce processus ne va pas entraîner un déplacement du joint de grain ; par contre dans le cas d'un joint non symétrique le joint bouge : ceci peut expliquer la croissance accélérée.

Notons que les auteurs ne proposent pas de relation liant la cinétique de croissance granulaire au taux de déformation. En outre on peut se demander si le processus de migration va effectivement engendrer une croissance granulaire étant donné qu'il ne semble apparaître aucun biais favorisant la croissance des gros grains comme c'est le cas pour l'interprétation donnée par WILKINSON et CACERES.

4.3.6. Effet de la pression

HAHN et GLEITER ont étudié l'effet d'une pression hydrostatique ($P < 2800$ MPa) sur la croissance granulaire du cadmium ($0.76 < T/T_f < 0.90$). Leurs résultats peuvent être représentés par la formule suivante :

$$\Delta G^{m+1} = K_0 \exp(-Q/RT) \quad (4 - 26)$$

L'exposant m vaut 1 à la pression atmosphérique et 2 sous 2800 MPa ; toutefois, compte tenu des fortes différences entre les tailles de grain finales, cette variation est peut-être peu significative. L'énergie d'activation Q est constante. Le paramètre K_0 est une fonction décroissante de la pression. Les variations

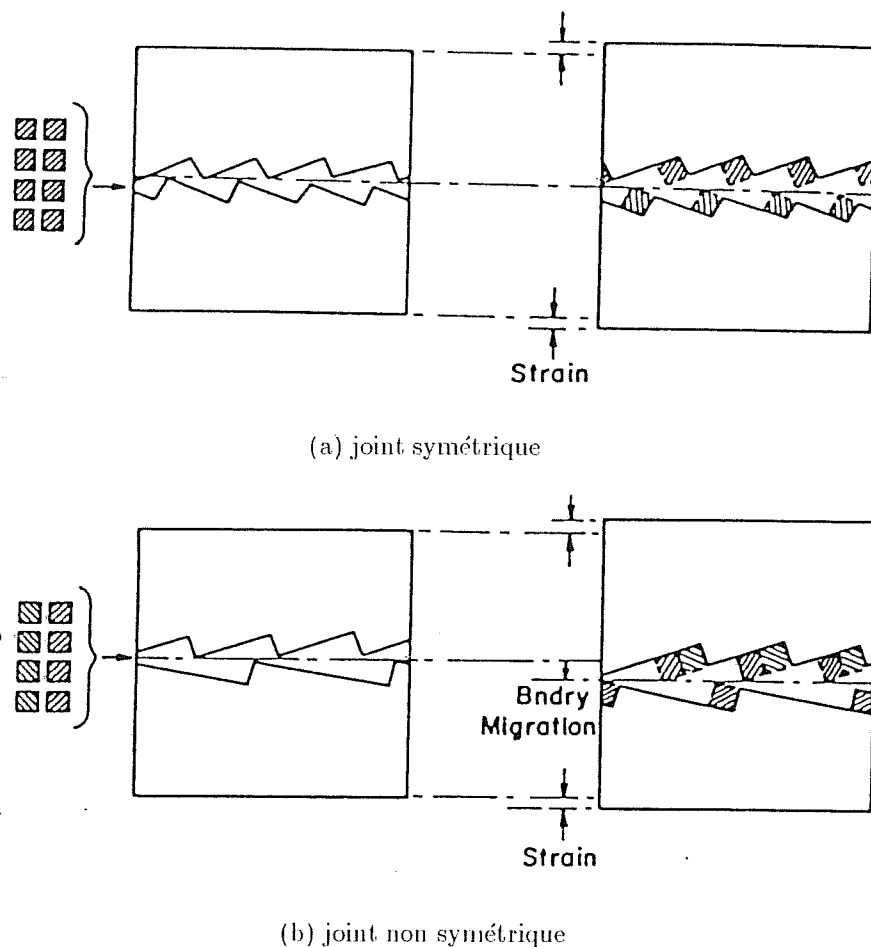


Figure 4-6

Modèle de VENKATACHARI et RAJ pour l'accélération de la croissance granulaire (1986a). Le schéma illustre la structure en "marches" des joints de grain, la façon dont les atomes sont apportés dans le joint de grain, et la migration du joint qui en résulte s'il est non symétrique.

de taille de grain dépendent fortement de la pression quand celle-ci est élevée comme le montre le diagramme suivant :

$$G_0 = 50 \mu\text{m} \longrightarrow \begin{cases} P = 2800 \text{ MPa} \longrightarrow G_{\text{fin}} = 100 \mu\text{m} \\ P = 0.1 \text{ MPa} \longrightarrow G_{\text{fin}} = 700 \mu\text{m} \end{cases}$$

$$220^\circ\text{C}, t = 500 \text{ s}$$

G_0 taille de grain initiale, G_{fin} taille de grain finale

Les auteurs expliquent leurs résultats comme suit (cf. figure 4-7) :

- (a) Les joints de grain contiennent des régions pour lesquelles il existe un volume libre V plus grand qu'un volume critique V_c .
- (b) La migration des joints de grain a lieu par transfert d'atomes de part et d'autre du joint ; ce transfert prend place dans les régions définies au point (a).
- (c) L'énergie d'activation du mécanisme de migration de joint correspond à la barrière d'énergie existant

lors du passage d'un atome dans une région caractérisée par $V > V_c$.

Ces hypothèses permettent d'expliquer que l'énergie d'activation ne varie pas avec la pression. Par contre K_0 est proportionnel au nombre de sites pour lesquels $V > V_c$; quand la pression augmente le nombre de sites disponibles est réduit, ce qui entraîne une diminution de la mobilité du joint.

La cinétique de croissance de grain sous pression pourrait s'écrire :

$$\dot{G} = \frac{k_0 \exp(I_1 V^*/3k_B T) \exp(-Q/RT)}{G^m} \quad (4-27)$$

V^* représente un volume d'activation : $V^* \simeq V_c$. Notons toutefois que les pressions nécessaires pour mettre en évidence un effet notable sont très supérieures à celles qui sont mises en jeu lors de la compaction isostatique à chaud ; les effets de la pression pourront sans doute être négligés (bien entendu les matériaux étudiés ici sont différents de ceux de HAHN et GLEITER). Dans le cas des matériaux poreux, il conviendrait de définir une pression effective subie localement par les matériaux (la contrainte équivalente introduite au chapitre 1.1.2. représente pour sa part une contrainte équivalente de cisaillement).

4.3.7. Recristallisation dynamique

A haute température, le fluage en loi puissance, s'accompagne de recristallisation dynamique. Les grains déformés possédant des structures de dislocations disparaissent au profit de nouveaux grains dont la densité de dislocations est plus faible : la force responsable de la migration du joint étant la différence de concentration de dislocations entre les grains déformés et les nouveaux grains (JONAS, 1975).

Dans les céramiques à grains fins les mécanismes de déformations par mouvements de dislocations n'apparaissent qu'à des températures très élevées, et il est peu probable qu'un tel phénomène puisse apparaître lors de nos essais de CIC. A titre d'exemple nous donnons à la figure 4-8 les cartes de déformation pour Al_2O_3 et Cr_2O_3 et des tailles de grains de 10 et 100 μm . La recristallisation dynamique n'apparaît que pour des températures voisines de 2000°C.

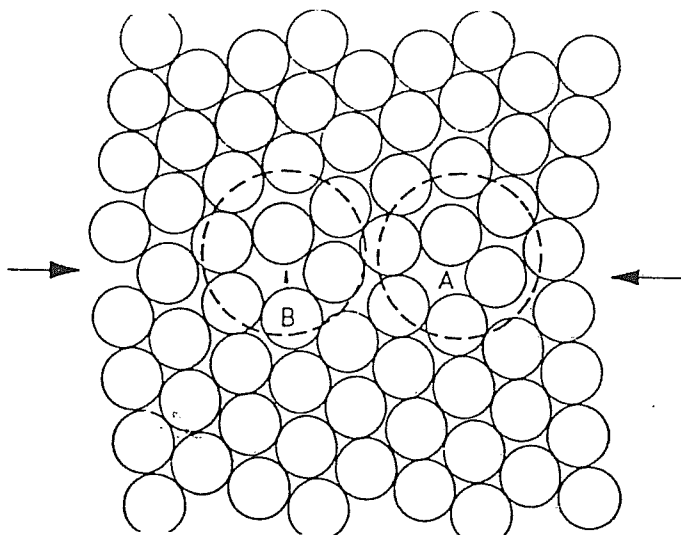


Figure 4-7

Modèle schématique de joint de grain : désorientation de 38° entre deux réseaux hexagonaux plans. Les régions entourées sont les zones de volumes libres $V > V_c$; les flèches indiquent le joint de grain (d'après (HAHN, 1979)).

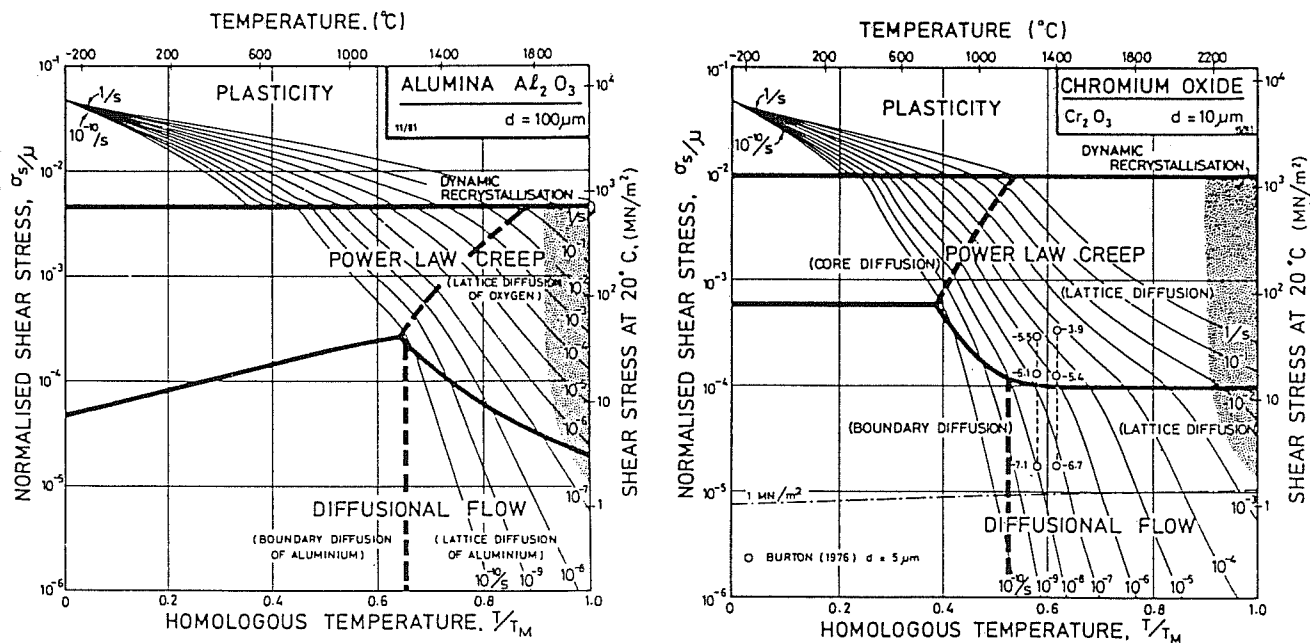


Figure 4-8

Cartes de déformation pour Al_2O_3 et Cr_2O_3 ; les zones de recristallisation dynamiques sont repérées en gris (d'après FROST et ASHBY (1982)).

4.4. Modèle de couplage croissance de grain—déformation

Les expériences que nous avons menées sur l'alumine (*cf.* chapitre 5.) à grains fins (taille initiale $\simeq 0.25 \mu\text{m}$) nous ont permis d'observer le phénomène de croissance favorisé par la déformation. Nous rassemblons ici les principaux résultats expérimentaux que nous confrontons ensuite aux théories exposées au chapitre précédent. Ces modèles s'avèrent être difficilement applicables dans le cas d'un matériau poreux soumis à un chargement multiaxial : nous proposons un modèle de croissance lors de la déformation qui permet de lever ces difficultés.

4.4.1. Données expérimentales †

• Croissance granulaire normale : La cinétique de croissance granulaire lors du frittage naturel et des recuits sur des échantillons préalablement densifiés peut être représentée par l'équation suivante :

$$\dot{G}_{sa} = \frac{k_0 \exp(-Q_{sa}/RT)}{G^m}$$

$$k_0 = 3.15 \cdot 10^{-12} \text{ m}^4\text{s}^{-1} \quad (4-28)$$

avec $Q_{sa} = 564 \text{ kJ mol}^{-1}$

$$m = 3$$

Les recuits longs menés sur des échantillons densifiés sous faible contrainte ($\sigma < 20 \text{ MPa}$) et à haute température ($1350^\circ\text{C} < T < 1400^\circ\text{C}$), montrent que la croissance de grain est comparable à celle qui est observée dans les produits poreux lors du frittage. Dans notre domaine d'étude (température et taille de grain) la porosité ne semble pas contrôler la cinétique de croissance granulaire. La figure 4-9 rassemble les résultats obtenus sur les différents produits.

• Croissance granulaire en CIC : Lors des essais de compaction isostatique à chaud, la croissance granulaire est fortement activée. Nous pouvons retenir plusieurs tendances :

- La taille de grain dépend de la pression appliquée. La figure 4-10 montre la taille de grain finale en fonction de la pression de CIC (température de palier 1300°C , vitesse de chauffage $20^\circ\text{C}/\text{mn}^{-1}$, temps de palier 1 heure). Dans chaque cas la densité finale est très proche de la densité maximale théorique. La taille de grain varie linéairement avec la pression appliquée. Les microstructures des matériaux obtenus par CIC sont illustrées par la figure 4-11 pour différentes pressions.
- La pression seule ne favorise pas la croissance granulaire. Nous avons placé dans l'enceinte de CIC des échantillons préalablement densifiés par frittage sous charge (20 MPa , 1350°C). Dans ce cas la croissance granulaire n'est pas accélérée ; ce qui est en bon accord avec les résultats de HAHN et GLEITER (*cf.* chapitre 4.3.6.). Le tableau 4.2. résume les résultats obtenus. On remarque que sous 100 MPa , l'échantillon poreux (taille de grain initiale de $0.25 \mu\text{m}$) a une taille de grain finale supérieure à celle de l'échantillon prédensifié en pressage à chaud.
- Il existe des effets retardés ; c'est à dire qu'après densification totale du matériau la croissance granulaire est encore renforcée. La figure 4-12 montre la taille de grain finale en fonction du temps de palier (température et pression : 1300°C et 100 MPa). A titre de comparaison nous portons également sur cette courbe la taille de grain calculée en utilisant l'équation (4-28) ; c'est à dire la cinétique obtenue en frittage naturel et recuit simple (*note* : on appellera recuit simple un recuit effectué sur un échantillon prédensifié à faible charge et à température élevée). Nous avons également

† l'annexe 5 détaille les méthodes utilisées pour analyser la taille de grain des différents échantillons

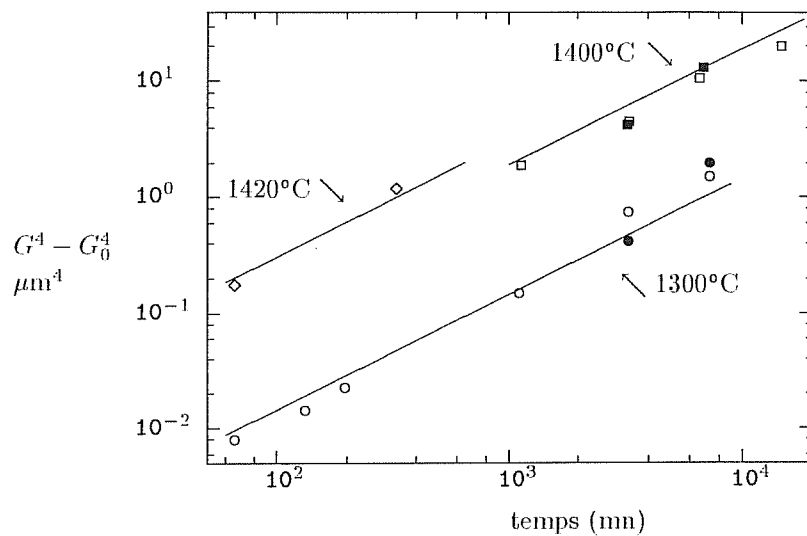


Figure 4-9

Croissance de grain lors du frittage naturel (symboles vides) et des recuits sur matériaux prédensifiés (symboles pleins) pour différentes températures : (\diamond) 1420°C , (\blacksquare , \square) 1400°C , (\bullet , \circ) 1300°C .

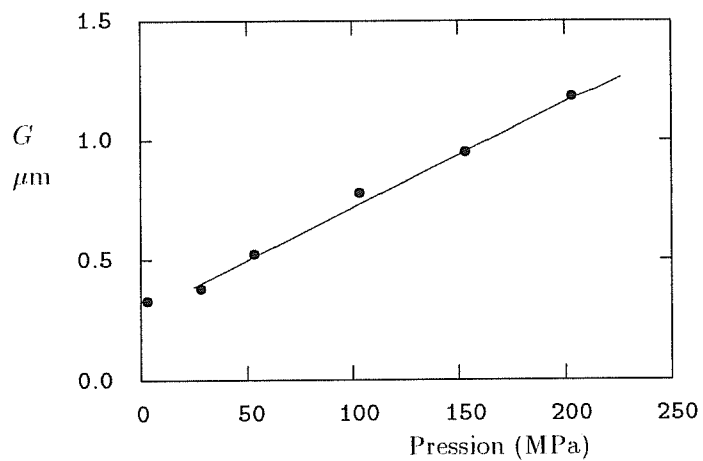


Figure 4-10

Taille de grain finale en fonction de la pression de CIC appliquée : 1300°C , 60 mn.

Pression (MPa)	densité relative initiale	taille de grain initiale (μm)	taille de grain finale (μm)
25	0.51	0.25	0.35
	0.98	0.59	0.62
100	0.51	0.25	0.75
	0.98	0.59	0.62

Tableau 4-2

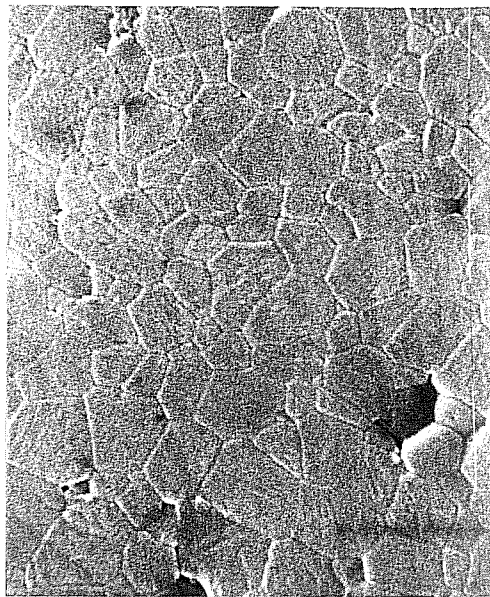
Croissance de grain observée dans les matériaux poreux et denses après CIC (temps de maintien 60 mn, température 1300°C, vitesse de chauffage 20°C mn⁻¹). Dans chaque cas la densité finale est proche de la densité théorique (>96%).

fait subir à un échantillon prédensifié sous 100 MPa à 1300°C sans maintien en palier, un nouveau cycle de compaction à chaud (6 heures sous 100 MPa à 1300°C) : dans ce cas la taille de grain finale est comparable à celle qui avait été obtenue durant un seul cycle de 6 heures. Si ce même échantillon est recuit sous vide sans pression, la taille de grain finale est plus faible que précédemment, mais toujours plus grande que dans l'hypothèse du recuit simple ; en outre l'échantillon voit sa porosité augmenter lors du traitement (cf. figure 4-17). Par contre si un échantillon densifié sous 20 MPa et 1350°C en pressage à chaud durant 1 heure, subit successivement un cycle de HIP (1 heure, 100 MPa, 1300°C) et un recuit sous vide de 3 heures à 1300°C, il n'y a pas apparition de porosité.

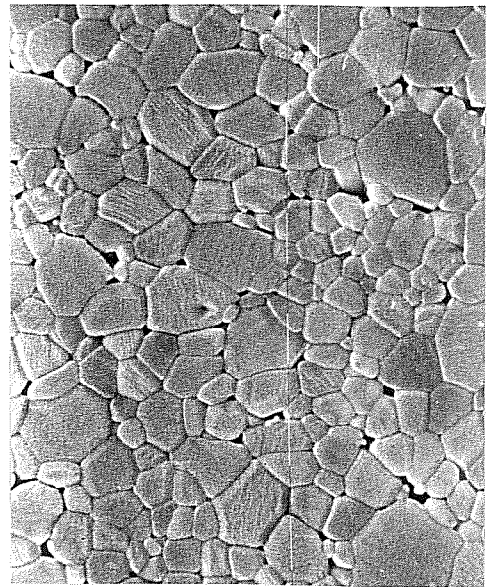
- (d) Pour des temps de maintien longs et des pressions élevées, on obtient une croissance anormale dans la structure. Les figures 4-14 et 4-15 donnent un exemple de grains ayant grossi anormalement lors du cycle de CIC. La figure 4-16 indique pour une température de palier de 1300°C, dans le plan pression-temps de maintien, les zones où la croissance anormale a été observée. On constate d'après la figure 4-16 que l'on passe progressivement d'une croissance normale à une croissance anormale ; cette dernière doit donc être considérée comme un cas extrême de croissance accélérée et non comme un phénomène d'une autre nature. Notons également que durant le frittage naturel aucune croissance anormale n'a été observée, même pour une température de 1400°C et un temps de maintien de 100 heures.

• Pressage à chaud : Durant les expériences de pressage à chaud on peut également observer une accélération de la croissance granulaire. La figure 4-13 montre la microstructure d'un matériau pressé à chaud sous 130 MPa à 1300°C durant 1 heure ; cette microstructure est comparable à celle qui a été observée pour un matériau pressé isostatiquement sous 150 MPa (cf. figure 4-11) †. Dans le premier cas la taille de grain est égale à 0.85 μm et dans le second à 0.92 μm . Sous plus faible charge ($\sigma_{zz} < 50$ MPa) on observe également une accélération de la croissance granulaire ; mais elle reste plus faible.

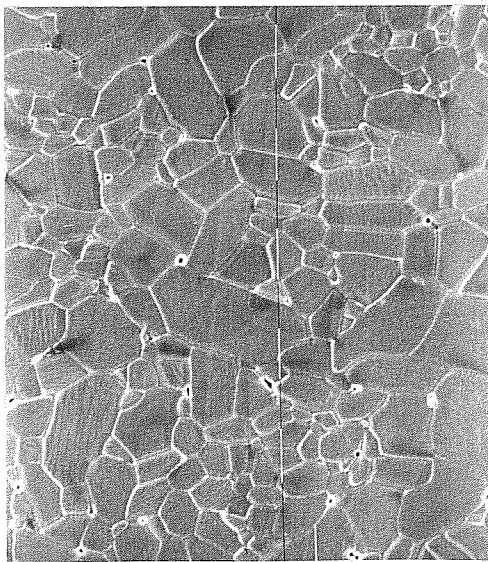
† Dans ce cas nous avons utilisé une matrice et des pistons en carbure de silicium



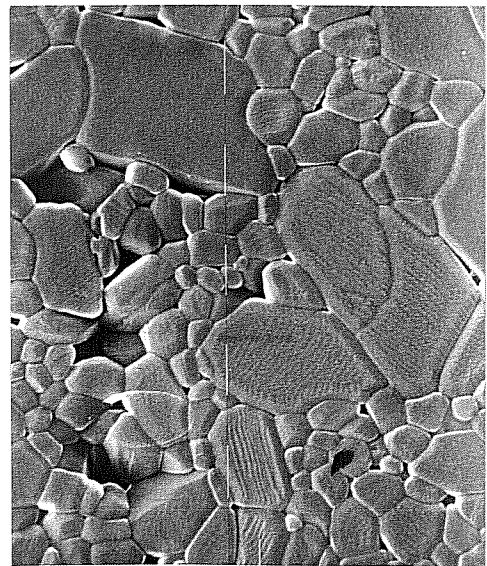
1 μm
(50 MPa)



3 μm
(100 MPa)



3 μm
(150 MPa)



3 μm
(200 MPa)

Figure 4-11

Microstructures après CIC : 1300°C , 60 mn, 20°C mn⁻¹ pour différentes pressions appliquées. On remarquera l'augmentation de taille de grain.

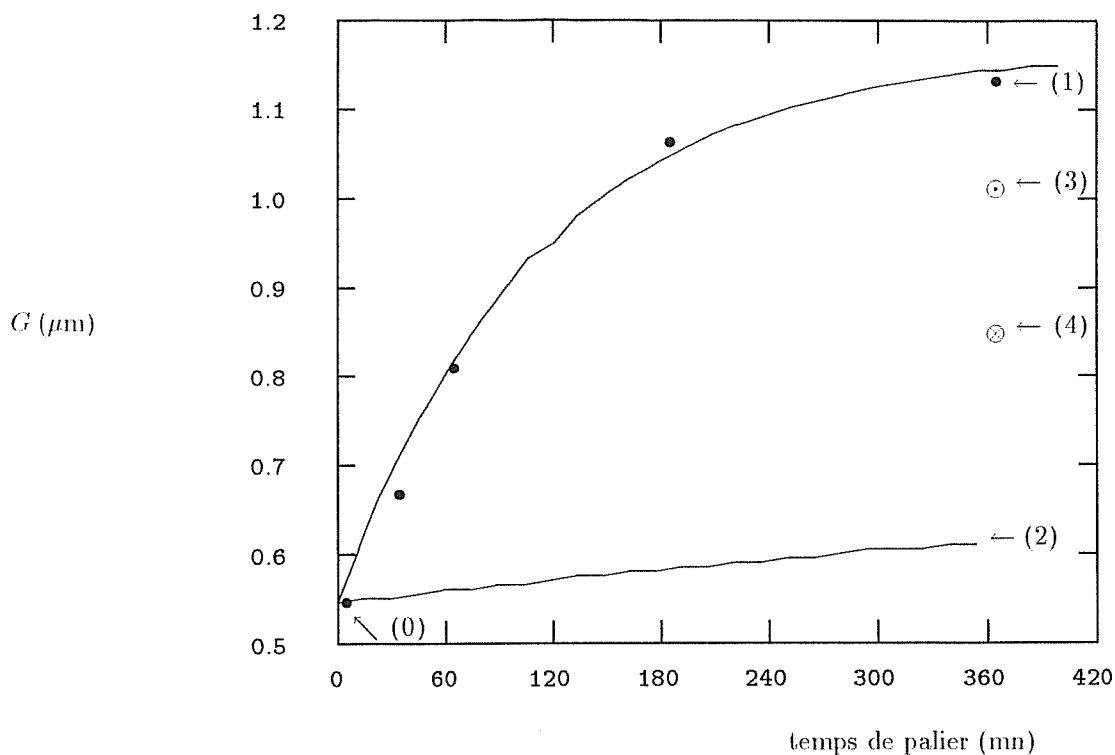


Figure 4-12

Croissance de grain en fonction du temps de maintien en CIC sous une pression de 100 MPa à 1300°C : la courbe (1) représente la cinétique de croissance de grain durant le palier de CIC, la courbe (2) représente l'augmentation théorique de taille de grain durant un recuit simple (équation (4 - 28)), le point (3) représente la taille de grain finale obtenue après traitement de post-CIC sur l'échantillon représenté par le point (0), enfin le point (4) représente la taille de grain finale obtenue après recuit sous vide de l'échantillon (0). Pour tous les échantillons la densité est proche de la densité théorique (i.e. $\rho > 96\%$).

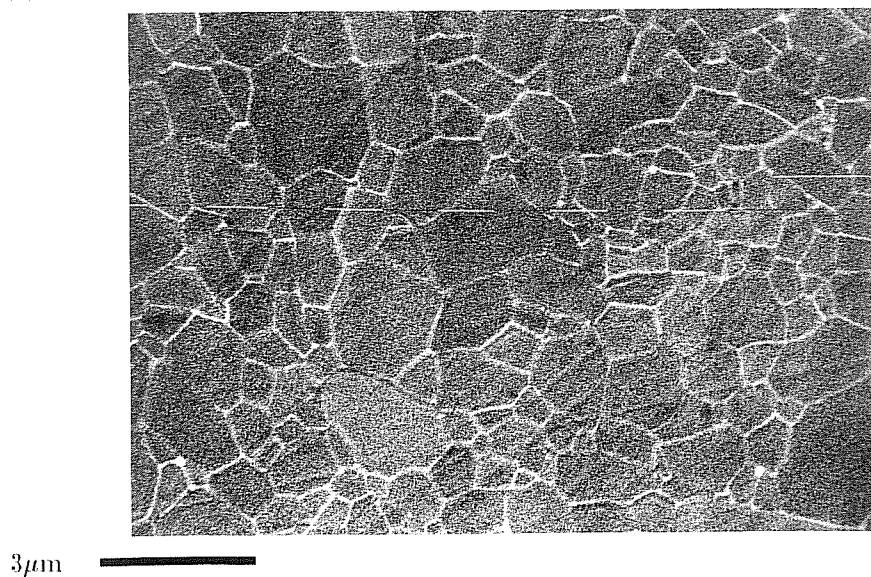
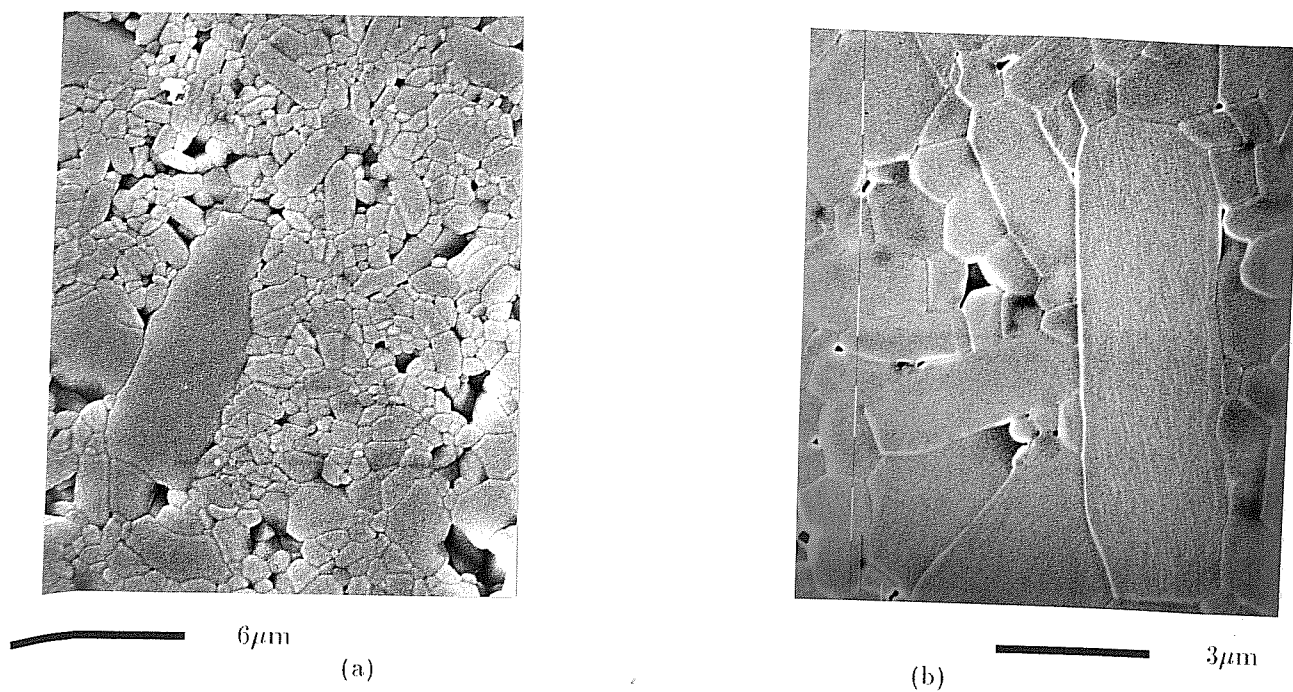


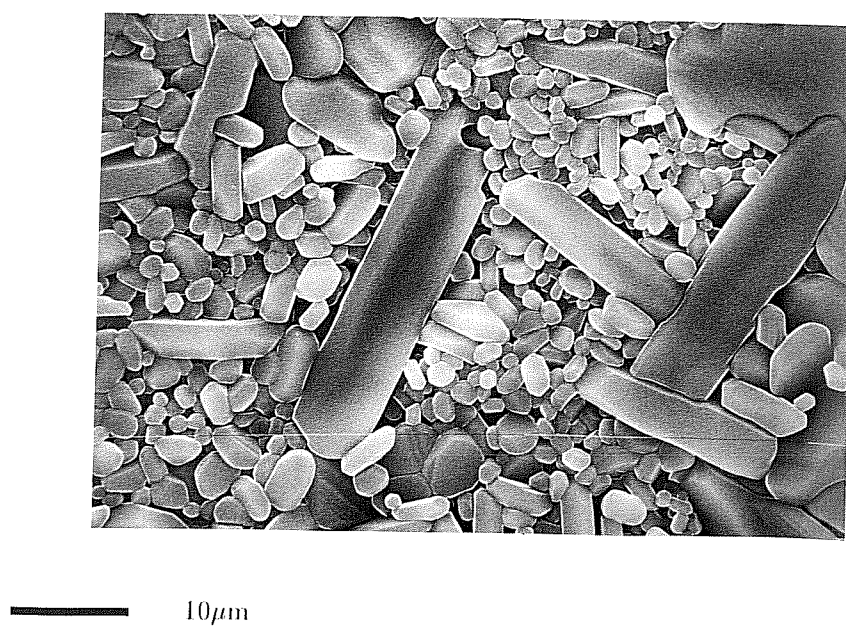
Figure 4-13

Microstructure de Al_2O_3 pressée sous charge uniaxiale (1300°C, 130 MPa, 1 heure).

**Figure 4-14**

Exemples de grains ayant grossi de manière anormale lors d'un cycle de CIC

- (a) cycle de CIC : 200 MPa, 1 heure, 1300°C
 (b) cycle de CIC : 100 MPa, 3 heures, 1300°C

**Figure 4-15**

Exemples de grains ayant grossi de manière anormale lors d'un cycle de CIC : 1400°C , 100 MPa, 60 mn.

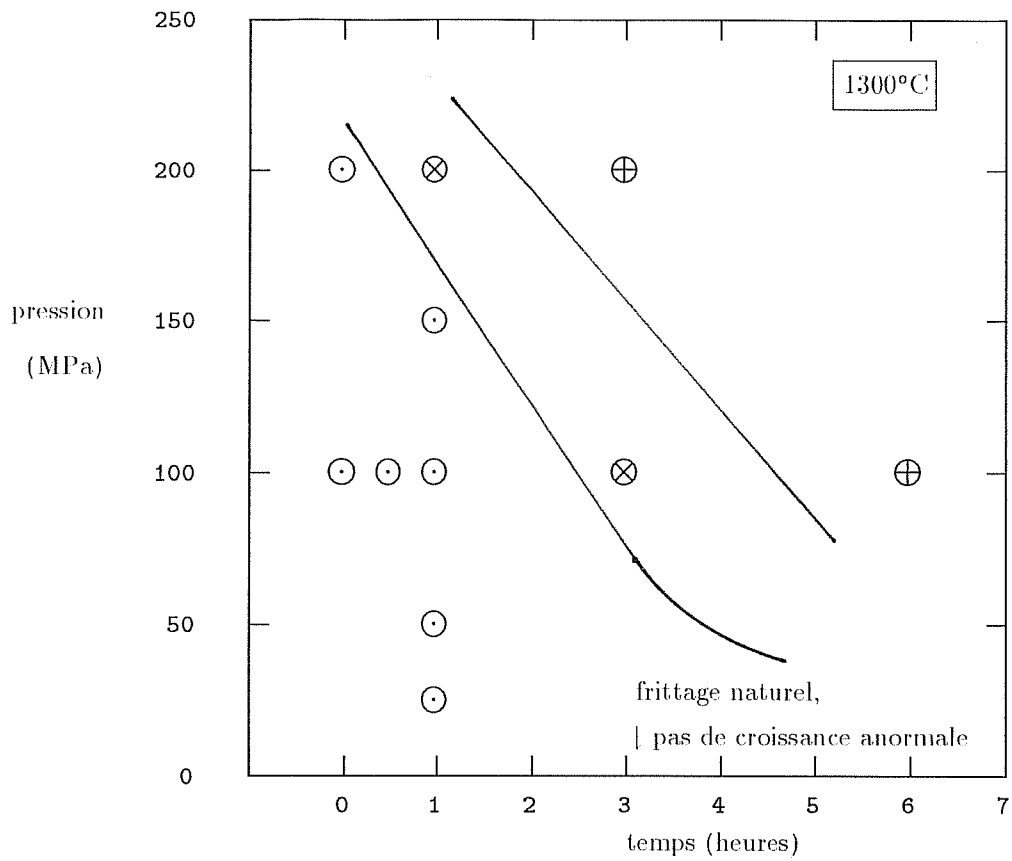
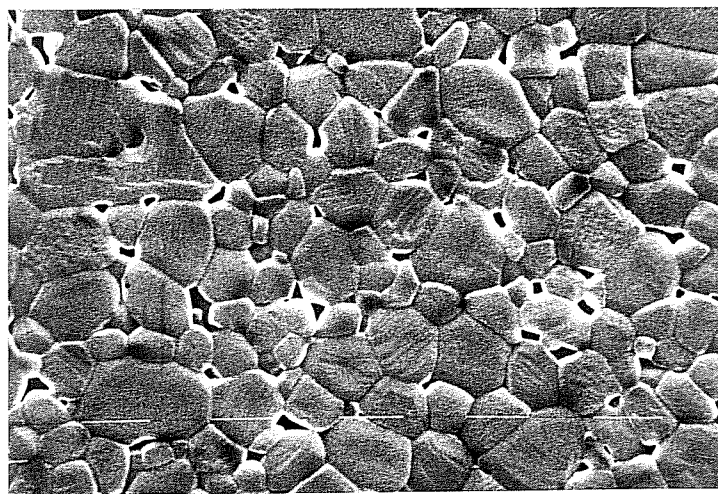


Figure 4-16

Type de croissance granulaire durant les cycles de CIC en fonction de la pression et le temps de palier. ● : croissance normale; ⊗ : croissance anormale peu prononcée; ⊕ : croissance anormale généralisée dans l'échantillon.



2μm

Figure 4-17

Microstructure de Al_2O_3 : après un cycle de CIC (100 MPa, 1300°C, 0 mn) et un recuit en four de frittage naturel (6 heures, 1300°C) ; on notera l'apparition de la porosité.

4.4.2. Confrontation des modèles proposés avec les résultats expérimentaux

Nous avons tenté d'interpréter nos résultats expérimentaux avec les modèles proposés dans la littérature.

- (a) Une première explication des phénomènes consisterait à considérer que la porosité inhibe la croissance granulaire. Plus la pression est forte, plus le matériau est densifié tôt ; par conséquent le temps durant lequel la croissance granulaire peut avoir lieu est plus important. Ceci permettrait d'expliquer les résultats de la figure 4-10 montrant la taille de grain finale en fonction de la pression appliquée ; toutefois une fois le matériau densifié il ne devrait plus avoir de différence entre les échantillons. On ne peut donc pas expliquer les résultats de la figure 4-12 qui montre clairement qu'il existe des effets retardés qui jouent encore un rôle après densification.
- (b) Nous pouvons donc conclure qu'il existe bien une accélération de la croissance granulaire en relation avec la déformation. Nous devons rejeter les modèles fondés sur une description en déformation (*cf.* CLARK et ALDEN, WILKINSON et CACERES) qui ne permettent pas d'interpréter la figure 4-10. En effet comme à la fin de chaque expérience la densité est proche de la densité théorique, chaque échantillon a subi la même déformation : les tailles de grains devraient être identiques.
- (c) L'approche de FRIDEZ est également difficile à utiliser. Elle pose tout d'abord un problème d'interprétation. Le terme rendant compte de l'effet de la contrainte dans l'équation donnant la vitesse de croissance de grain est égal à : $\exp(V^*\sigma/k_B T)$. En accord avec nos résultats σ ne doit pas être considéré comme la pression, puisqu'elle n'a aucun effet. σ peut être interprété comme la contrainte de Mises ; mais il s'agit alors d'un cisaillement et il n'est alors pas cohérent d'utiliser un volume d'activation puisqu'un cisaillement ne produit pas de changement de volume. Le modèle de FRIDEZ pose également un problème si on veut l'appliquer à un produit poreux : on pourrait considérer que σ_{zz} représente une contrainte équivalente (*cf.* chapitre 1.). Toutefois cette contrainte représente plutôt un cisaillement local au niveau du grain (lui même dense). Enfin le modèle de FRIDEZ ne permet pas de rendre compte des effets retardés que nous avons observés.
- (d) Nous n'avons pas trouvé d'exemples théoriques ou expérimentaux liant la croissance anormale à la déformation. Les théories de croissance anormale sont fondées sur la disparition d'une seconde phase, la présence de grains initialement plus gros qui déséquilibrent la distribution de tailles de grains, l'anisotropie des énergies surfaciques ... (HILLERT, 1965) (SROLOVITZ, 1985). Etant donné que nous observons la croissance anormale durant les cycles de CIC et non durant le frittage naturel, nous pourrions envisager un contrôle par la porosité ; la CIC favorisant la disparition des pores (considérés comme une seconde phase), la croissance pourrait s'accélérer rapidement dans les zones totalement denses. Ceci est toutefois en contradiction avec nos expériences de recuit qui montrent que la porosité ne contrôle pas la croissance de grain. En outre on constate que les grains anormaux sont souvent bordés par des pores qui ne semblent pas gêner leur croissance. La porosité ne passe pas dans les grains anormaux, comme cela a pu être observé dans les cas de croissance anormale apparaissant durant le frittage (FANG, 1988) (BENNISON, 1983). Ceci semble indiquer que le mécanisme de croissance est différent dans les deux cas. Il a été également rapporté que l'eau contenue dans la poudre d'alumine peut provoquer la croissance anormale (TEGMAN, 1986). Les quantités d'eau nécessaires sont très faibles : 110 à 1200 ppm. Les tests de CIC ont été menés à 1350°C sous 150 MPa avec une poudre ayant une taille de grain initiale de 1.5 μm . TEGMAN considère qu'un maintien à 750°C durant quatre jours, permet d'éliminer toute l'eau contenue dans la poudre. Bien entendu dans un système ouvert (four de frittage sous vide par exemple) l'eau peut s'évacuer durant la densification et ne joue plus son rôle d'accélérateur de croissance de grain. Nos échantillons sont dégazés en moyenne une demi journée à 600-650°C ce qui devrait ôter une grande partie d'eau ; la quantité d'eau contenue dans la poudre étant sensiblement la même pour tous les échantillons, ceux-ci devraient tous présenter une croissance anormale ; enfin lors du pressage à chaud, on se place dans

un système ouvert pouvant évacuer l'eau résiduelle au cours de la densification, pourtant on observe des microstructures identiques à celles obtenues en CIC. Ces différentes remarques nous amènent à confirmer l'hypothèse selon laquelle la croissance anormale observée durant la densification par CIC de l'alumine, est un cas extrême de croissance activée par la déformation.

4.4.3. Modèle phénoménologique proposé

Pour rendre compte des différents résultats concernant la croissance granulaire, nous proposons un nouveau modèle. Avant toute chose le modèle doit permettre de modéliser aussi bien les matériaux denses que les matériaux poreux sous un chargement thermo-mécanique quelconque ; il doit également pouvoir être utilisé dans un code de calcul par éléments finis.

Nous supposons que la déformation produit un dommage dans le réseau atomique et que ce dommage peut être éliminé lors de la croissance granulaire par reconstruction d'un nouveau réseau. Nous considérons que le taux de production de défauts est proportionnel au produit scalaire : $w = \dot{\epsilon}_{vp} : \tilde{\sigma}$. w représente la puissance produite lors de la déformation visco-plastique ; nous considérerons que cette puissance n'est pas entièrement dissipée et qu'une partie sert à la production des défauts. En utilisant le concept macroscopique de puissance, nous ne privilégions pas une description en déformation ou en contrainte (les deux sont nécessaires pour qu'il y ait un effet sur la croissance granulaire) ; enfin le terme w peut être évalué de la même façon pour un matériau dense et un matériau poreux. Le taux de variation de la concentration de défauts D est donné par :

$$\begin{aligned}\dot{D} &= k_1 w - k_2 D \\ w &= \dot{\epsilon}_{vp} : \tilde{\sigma}\end{aligned}\tag{4-29}$$

On considère qu'il n'y a qu'un seul mécanisme de production de défauts : on supposera donc que k_1 ne dépend pas de la température. Comme par ailleurs la concentration de défaut D n'a pas de valeur intrinsèque, on prendra pour simplifier $k_1 = 1$. Il apparaît dans l'équation précédente un terme de rappel $k_2 D$, qui permet de rendre compte de la disparition progressive des défauts (renouvellement du réseau cristallin) ; il permet également de rendre compte des effets retardés. La vitesse de croissance granulaire obéit alors à la loi suivante :

$$\dot{G} = \dot{G}_{sa} + k_3 D\tag{4-30}$$

\dot{G}_{sa} représente la vitesse de croissance lors d'un recuit effectué sur un échantillon exempt de défauts ($D = 0$). \dot{G}_{sa} est donné par l'équation (4-28). Le terme $k_3 D$ rend compte de la croissance accélérée. k_2 et k_3 dépendent, *a priori*, de la température, mais on supposera que les mécanismes de création et d'annihilation des défauts sont les mêmes : par conséquent les énergies d'activations de k_2 et k_3 sont identiques.

Le modèle permet de rendre compte des effets observés (cf. chapitre 4.4.1.). Pour un matériau dense sous pression hydrostatique, $\dot{\epsilon}_{vp} = \tilde{0}$, donc $w = 0$. Il n'y a pas de production de défauts ; la cinétique de croissance sous pression sans déformation est comparable à la cinétique de croissance lors d'un recuit simple.

Les essais de CIC interrompus montrent que lorsque la pression est supérieure ou égale à 50 MPa, la densification est très rapide. Pour simplifier les développements mathématiques, nous supposons que la phase de densification et de production de défauts est distincte de la phase de croissance granulaire. Durant la phase de densification (pression P), la puissance produite par la déformation visco-plastique vaut :

$$w = \dot{\epsilon}_{vp} : \tilde{\sigma} = \frac{\dot{P}}{\rho} P\tag{4-31}$$

A la fin de la densification la concentration de défauts est égale à (en supposant que la phase d'élimination des défauts n'a pas encore débuté) :

$$D_1 = P \ln \left(\frac{\rho_f}{\rho_i} \right) \quad (4-32)$$

comme $\rho_f \simeq 1$ $D_1 \simeq P \ln \left(\frac{1}{\rho_i} \right)$

Durant la phase de croissance granulaire on aura $w = 0$; par ailleurs on négligera la croissance normale (recuit simple), dont la contribution est faible par rapport à celle du mécanisme de croissance accélérée d'après nos résultats expérimentaux. On aura donc durant la phase de croissance granulaire :

$$w = 0 \quad \dot{D} = -k_2 D \quad \dot{G} = k_3 D \quad (4-33)$$

Soit après intégration :

$$D(t) = P \ln(1/\rho_i) \exp(-k_2 t)$$

$$G(t) = G_0 + \frac{k_3}{k_2} P \ln(1/\rho_i) [1 - \exp(-k_2 t)] \quad (4-34)$$

Pour un temps donné, l'équation précédente indique une relation linéaire entre la pression et la taille de grain finale, ce qui est en bon accord avec les résultats de la figure 4-10. Pour une pression donnée et un temps de maintien variable, le terme $[1 - \exp(-k_2 t)]$ permet de rendre compte des effets retardés et de la forme de la courbe (1) de la figure 4-12. Si un échantillon est refroidi avant la fin de la phase de croissance accélérée, il garde des défauts qui pourront de nouveau accélérer la croissance granulaire lors d'un traitement de post-CIC sans que de nouveaux défauts soient créés (cf. point (3) de la figure 4-12). Lors d'un recuit sous vide (cf. point (4) de la figure 4-12) un nouveau phénomène entre en jeu : la création de porosités (cavitation). Ce phénomène n'est pas pris en compte par le modèle.

Le modèle peut également être appliqué au pressage à chaud. Dans ce cas nous obtenons en faisant les mêmes hypothèses simplificatrices que dans le cas de la CIC :

$$w = \sigma_{zz} \dot{\epsilon}_{zz} = |\sigma_{zz}| \frac{\dot{P}}{\rho}$$

$$D_1 \simeq |\sigma_{zz}| \ln \left(\frac{1}{\rho_i} \right) \quad \text{etc} \dots \quad (4-35)$$

En remplaçant P par $|\sigma_{zz}|$ dans les équations (4-32) à (4-34), on décrit la croissance granulaire en pressage à chaud. C'est à dire qu'une contrainte axiale σ_{zz} est équivalente à une pression de CIC de même intensité en ce qui concerne la croissance granulaire : ceci est également en bon accord avec nos résultats expérimentaux.

• Ecriture de la dissipation : Dans le cas de Al_2O_3 , nous avons donc explicité toutes les variables internes : densité relative, taille de grain, densité de défauts. Nous pouvons donc réécrire l'équation (1-2) (dissipation). Il se pose un problème purement formel en ce qui concerne l'écriture du taux de production de défauts \dot{D} : faut-il, quand le frittage naturel est actif, utiliser le tenseur $\tilde{\tau}$ au lieu de $\tilde{\sigma}$, et donc écrire $\dot{D} = k_1 \dot{\epsilon}_{vp} : \tilde{\tau} + \dots$ au lieu de $\dot{D} = k_1 \dot{\epsilon}_{vp} : \tilde{\sigma} + \dots$? Compte tenu des faibles valeurs de la pression de frittage, il n'est pas possible répondre. Pour simplifier, nous supposons que $w = \tilde{\tau} : \dot{\epsilon}_{vp}$. La dissipation s'écrit donc :

$$\Psi = \frac{1}{d} \tilde{\tau} : \dot{\epsilon}_{vp} - \frac{\partial \phi}{\partial D} \dot{D} - \frac{\partial \phi}{\partial G} \dot{G} - \frac{\vec{q} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(T)}{dT} \quad (4-36)$$

En utilisant les équations 4-29 et 4-30, on obtient :

$$\Psi = \frac{1}{d} \left[1 - k_1 d \frac{\partial \phi}{\partial D} \right] \tilde{\tau} : \dot{\epsilon}_{vp} + k_2 \frac{\partial \phi}{\partial D} D - \frac{\partial \phi}{\partial G} [\dot{G}_{sa} + k_3 D] - \frac{\vec{q} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(T)}{dT} \geq 0 \quad (4-37)$$

Il est raisonnable de penser que l'énergie libre ϕ est une fonction croissante de la concentration de défauts D et une fonction décroissante de la taille de grain G . La condition $\Psi \geq 0$ est donc vérifiée dans tous les cas, si $1 - k_1 d\phi/\partial D \geq 0$. Supposons constantes les variables internes différentes de la concentration de défauts ; supposons que le terme de rappel de l'équation (4-29) est nul ; on obtient alors :

$$\begin{aligned} \delta D &= k_1 w \delta t \\ \text{donc } 1 - k_1 d\phi/\partial D &\geq 0 \iff 1 \geq \frac{d\phi}{\delta\Theta} \end{aligned} \quad (4-38)$$

où $\delta\Theta = w\delta t$. Ceci revient à dire que l'augmentation de l'énergie libre est inférieure au travail de la déformation irréversible ; ceci est bien entendu le cas.

4.4.4. Application du modèle aux données de la littérature

Nous appliquons ici le modèle de couplage croissance de grain—déformation aux résultats de la littérature et comparons les résultats. Le modèle proposé peut s'appliquer à tous les types de chargements mécaniques.

- Fluage à contrainte constante : FRIDEZ (1986) a réalisé des essais de fluage compression sur l'alumine dense à grains fins dopée MgO sous une contrainte constante. On suppose que la loi de fluage s'écrit : $\dot{\epsilon}_{eq} = A\sigma_{eq}^n G^{-p}$. Etant donné qu'il s'agit ici d'expériences de fluage, on suppose que l'on a atteint un état stationnaire : i.e. $\dot{D} = 0$. On obtient alors :

$$\begin{aligned} w &= \sigma_{eq} \dot{\epsilon}_{eq} = A\sigma_{eq}^{n+1} G^{-p} \\ D &= \frac{w}{k_2} \\ \dot{G} &= \dot{G}_{sa} + \frac{k_3}{k_2} w = \dot{G}_{sa} + \frac{k_3}{k_2} A\sigma_{eq}^{n+1} G^{-p} \end{aligned} \quad (4-39)$$

Dans le cas étudié $\dot{G}_{sa} = B/G^3$; le mécanisme de fluage est de type COBLE ou ASHBY-VERALL, donc : $p = 3$ et $n = 1$. La vitesse de croissance granulaire s'écrit donc :

$$\dot{G} = \frac{B + (k_3/k_2)A\sigma_{eq}^2}{G^3} \quad (4-40)$$

Cette équation est en bon accord avec les résultats de FRIDEZ (cf. chapitre 4.3.4.) puisque l'exposant de taille de grain ne varie pas avec la contrainte. Le terme $A_0 \exp(v^*\sigma/k_B T)$ est remplacé à température fixée par $B + k_3/k_2 A\sigma_{eq}^2$; dans les deux cas la tendance reste la même, mais les données expérimentales ne permettent pas de choisir une des deux expressions. La figure 4-18 illustre les résultats de FRIDEZ ; on remarque que pour les contraintes les plus élevées (30 MPa) il apparait une saturation qui n'est pas prise en compte par l'équation (4-25), ni par le modèle proposé.

Notons également que MISHRA et MURTY (1988) rapportent que l'exposant taille de grain m de l'équation (4-4) peut être égal à 3 lors des recuits et à 1 lors du fluage. L'équation 4-39 peut également en rendre compte avec $p = 1$.

- Fluage à charge constante : VENTAKACHARI et RAJ (1986) ont effectué des essais en compression sur l'alumine dense dopée MgO à charge constante. Soit σ_0 la contrainte initiale, en supposant un état stationnaire et en négligeant la croissance normale, on obtient :

$$\begin{aligned} \sigma_{eq} &= \sigma_0 \exp(-\epsilon_{eq}) \\ \dot{G} &= \frac{k_3}{k_2} \sigma_0 \exp(-\epsilon_{eq}) \dot{\epsilon}_{eq} \\ \Delta G &= \frac{k_3}{k_2} \sigma_0 (1 - \exp(-\epsilon_{eq})) \end{aligned} \quad (4-41)$$

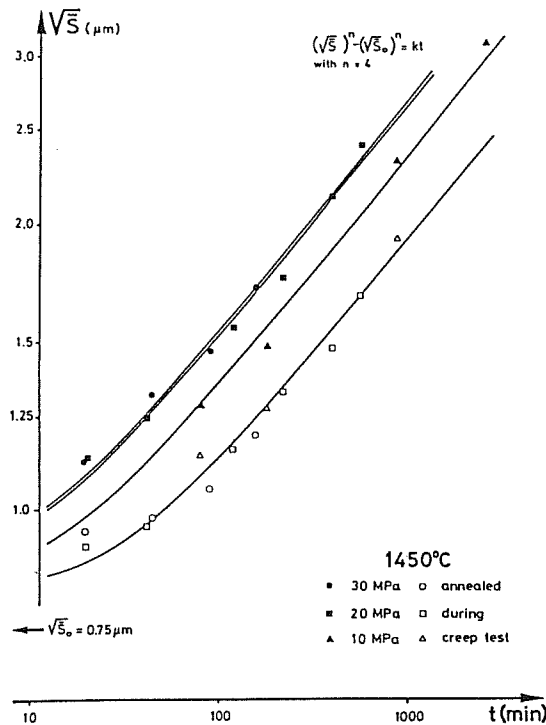


Figure 4-18

Croissance de grain normale sous contrainte dans Al_2O_3 à 1450°C , d'après FRIDEZ (1985)

Les résultats de VENTAKACHARI et RAJ sont représentés à la figure 4-19 ; on retrouve bien la dépendance en $(1 - \exp(-\epsilon_{eq}))$; par contre les tailles de grains finales ne dépendent pas de la contrainte appliquée et il semblerait que l'on retrouve un phénomène de saturation identique à celui observé par FRIDEZ *et col.*

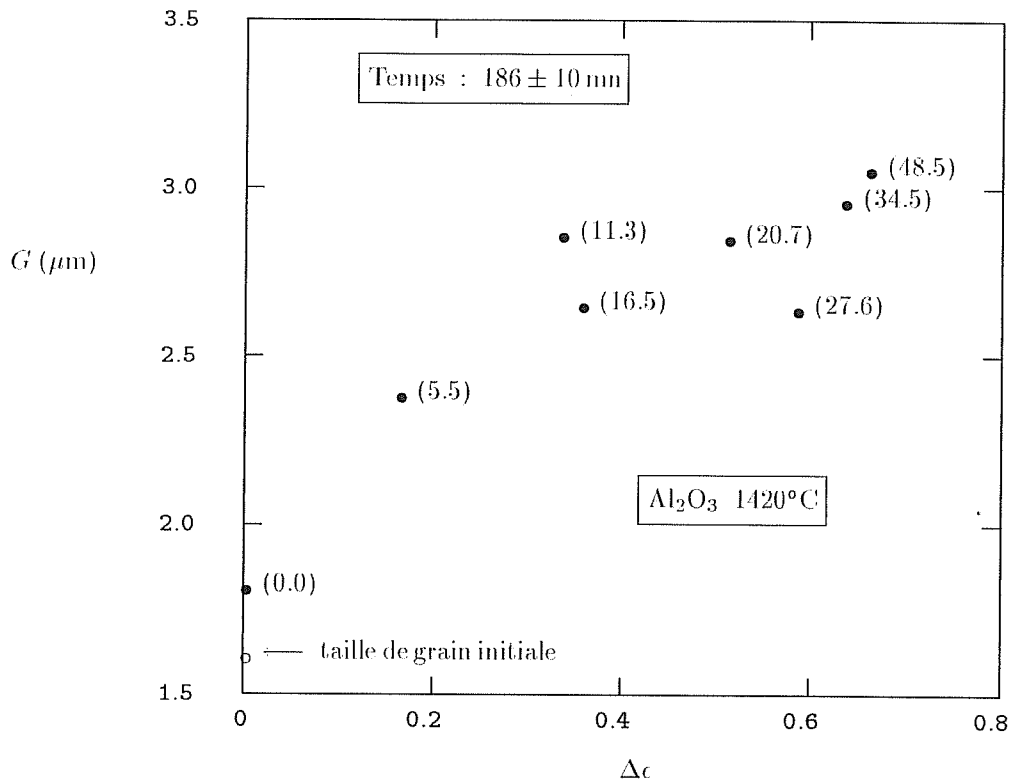
KELLET et LANGE (1988) ont mené des tests en compression sur des composites $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ (5, 20, 30 % vol.) et obtiennent également une accélération de la croissance de grain lors de la déformation. Ils obtiennent une dépendance linéaire entre la déformation et l'accroissement de taille de grain. Dans ce cas un mécanisme du type de celui invoqué par HOLM *et col.* (1977) pourrait également expliquer le phénomène.

• Fluage à vitesse de déformation constante : On suppose un état stationnaire et on néglige la croissance normale ; on obtient alors :

$$\sigma = \left(\frac{\dot{\epsilon} G^p}{A} \right)^{1/n}$$

$$D = \frac{1}{k_2} \dot{\epsilon}^{(n+1)/n} A^{-1/n} G^{p/n} \quad (4-42)$$

$$\dot{G} = \frac{k_3}{k_2} \dot{\epsilon}^{(n+1)/n} A^{-1/n} G^{p/n}$$

**Figure 4-19**

Résultats de VENTAKACHARI et RAJ (1986a) montrant la taille de grain finale en fonction de la déformation totale obtenue lors d'essai en compression à charge constante ; les valeurs entre parenthèses représentent la contrainte initiale sur l'échantillon (MPa).

soit après intégration :

$$G = \left(G_0^{(n-p)/n} + \frac{n-p}{n} \beta \dot{\epsilon}^{(n+1)/n} t \right)^{\frac{n}{n-p}} \quad \text{si } n \neq p$$

$$G = G_0 \exp \left(\beta \dot{\epsilon}^{(n+1)/n} t \right) \quad \text{si } n = p \quad (4-43)$$

avec $\beta = \frac{k_3}{k_2} A^{-1/n}$

Dans la relation liant \dot{G} à $\dot{\epsilon}$, l'exposant de contrainte de la vitesse de déformation est égal à $(n+1)/n$; WILKINSON et CÁCERES proposent un exposant égal à 1.

• Compaction isostatique et pressage uniaxial : Dans le cas de ces types d'expériences, seules quelques données fragmentaires ont pu être trouvées dans la littérature :

- Dans le cas de la CIC, HELLE *et col.* (1985) rapportent dans le cas de l'alumine traitée à 1350°C sous 150 MPa durant 2 heures, une forte croissance anormale. La taille de grain est initialement de $0.5 \mu\text{m}$; ces résultats sont en bon accord avec nos expériences. Dans le cas d'une taille de grain de $2.5 \mu\text{m}$, aucun effet n'est observé.
- Dans le cas du pressage uniaxial à chaud, HAMANO et KINOSHITA (1967) rapportent une croissance anormale sur de l'alumine. La taille de grain initiale est de $1.0 \mu\text{m}$, la contrainte appliquée

est 20 MPa, la température de palier utilisée varie entre 1500 à 1800°C . Les auteurs expliquent le phénomène par l'existence d'un gradient thermique qui favorise la croissance des grains périphériques (plus chauds) au détriment des grains internes (plus froids).

- Note : Remarquons que par rapport aux expériences de FRIDEZ ou VENTAKACHARI, la taille de grain initiale de nos échantillons est beaucoup plus faible. Nous travaillons à température plus faible et l'accélération de la croissance (par rapport à la croissance normale) est beaucoup plus forte que chez ces auteurs. On remarquera également que FRIDEZ observe une vitesse de croissance limite pour les fortes contraintes ; VENKATACHARI, dont le matériau a des grains plus gros que celui de FRIDEZ, ne constate pas d'effet de la contrainte. Il semblerait donc que l'on passe progressivement d'un régime de croissance à un autre au fur et à mesure que la taille de grain augmente. On peut alors éventuellement introduire une vitesse de migration des joints maximale (cf. WILKINSON et CACERES).

4.5. Eléments d'interprétation du modèle : observation en microscopie électronique à transmission

Dans le but d'essayer de donner une interprétation au modèle phénoménologique de croissance granulaire accélérée, nous avons entrepris d'observer les échantillons en microscopie électronique en transmission. Nous comparons ici, de façon qualitative, les structures obtenues lors du frittage naturel et des recuits simples, avec celles obtenues lors d'un essai de CIC (cf. chapitre 5. pour les détails concernant l'alumine utilisée) †.

4.5.1. Structures obtenues en frittage naturel

Les structures observées sur les matériaux obtenus en frittage naturel (et considérés ici comme un état de référence, n'ayant pas subi de croissance accélérée), montrent que les grains sont en grande majorité dépourvus de dislocations. Nous avons pu cependant observer quelques structures caractéristiques qui demeurent relativement rares (par rapport aux échantillons densifiés en CIC) : empilement de dislocations, réseau, dislocations interagissant avec la porosité intragranulaire ou extragranulaire (cf. figure 4-20).

4.5.2. Structures obtenues en CIC

Il faut sur les échantillons densifiés en CIC distinguer deux séries : La première a été obtenue sans maintien en température de palier ; la poudre est densifiée durant la montée en pression et température, puis rapidement refroidie. Deux échantillons ont été observés : 100 et 200 MPa de pression maximale, température maximale 1300°C (A, B). La seconde série concerne des échantillons maintenus en palier de 1 et 3 heures (C, D). Dans le premier cas les matériaux gardent encore une structure qui reste fine et sont susceptibles de contenir encore une forte proportion de défauts ("défauts" faisant référence ici à la variable D utilisée dans le cadre du modèle phénoménologique proposé, et non aux défauts réels des cristaux) ; dans le second cas, les grains ont fortement grossi et la concentration de défauts a diminué :

Echantillon	P (MPa)	t (mn)
A	100	0
B	200	0
C	100	180
D	200	60

† Les lames ont été obtenues par amincissement ionique (Ar) sous 6kV, et ont été observées sous 200 et 300kV

De manière générale, les structures de dislocations observées sur les échantillons sont réparties de manière assez inhomogène dans le matériau. Certains grains, voire certaines zones entières, sont totalement dépourvus de dislocations, alors que d'autres en contiennent de nombreuses (les grains ont été observés sous différents angles de tilt). Nos observations nous ont permis de constater que :

- (a) Sur les matériaux A et B les dislocations sont moins nombreuses et moins denses que sur les matériaux C et D. Ceci nous amène à penser que l'origine de l'accélération de la croissance granulaire n'est pas la différence de concentration des dislocations entre les différents grains. En effet la densité finale des différents produits est la même (à 2 ou 3% près), c'est à dire que la quantité de déformation accumulée par les différents échantillons est la même. Ceci est en bon accord avec les données de la littérature qui indiquent que les mécanismes de déformations de l'alumine dans la zone de température, contrainte et taille de grain étudiée, sont de type diffusional et ne font pas entrer en jeu des dislocations par montée ou glissement (FROST, 1982) (HEUER, 1980).
- (b) Les réseaux de dislocations sont en général présents dans les grains les plus gros, et ont été observés dans tous les matériaux ; ils s'arrangent pour former des sous joints.
- (c) Il apparait des boucles de dislocation dans les grains. Nous avons aminci une lame en la refroidissant à l'azote liquide afin de nous assurer que les boucles n'étaient pas créées lors de l'échauffement de l'échantillon durant l'amincissement. Nous avons également aminci une lame sous 2kV. Dans les deux cas les boucles sont observées dans les matériaux. Nous avons également vérifié, que les boucles n'étaient pas produites par le faisceau d'électrons (les boucles de dislocations sont souvent des défauts d'irradiation). Notons enfin que nous n'avons pas trouvé de boucles dans les matériaux obtenus en frittage naturel.
- (d) Il existe deux familles de boucles de dislocation à deux échelles différentes :

[1]	diamètre 500~1000Å
[2]	diamètre 100Å

Le premier type de boucle est facilement reconnaissable à son contraste en demi-lune (*cf.* figure 4-22). Le second type du fait de sa taille, peut se confondre avec le fond à l'aspect granuleux qui existe sur toutes les photographies. On remarque toutefois sur la figure 4-22 que les boucles de petite taille ont la même orientation que la boucle la plus grosse. Plusieurs observations de ce type nous amène à penser que les structures observées à l'échelle la plus fine sont bien des boucles de dislocation. Par ailleurs nous n'avons observé aucune boucle dans les échantillons frittés.

- (e) Bien qu'il soit difficile de réaliser des mesures quantitatives lors de l'observation en TEM, il apparait que sur les échantillons non maintenus en palier (A et B), les boucles de grosse taille sont très fréquentes (une ou plus par grain). Sur les échantillons C et D les grains ayant fortement grossis ne semblent pas contenir de boucles ; par contre les petits grains qui les entourent, en contiennent.
- (f) Sur l'échantillon pressé sous 100 MPa, non maintenu et recuit dans un four de frittage naturel, il apparait également des réseaux de dislocations qui aboutissent sur les porosités qui se sont ouvertes durant le recuit (*cf.* figure 4-23).

4.5.3. Discussion

Le fait que les dislocations sont nettement moins nombreuses dans les échantillons non maintenus en palier, nous permet d'exclure un phénomène de déformation par glissement ou montée de dislocations. On en déduit également que la concentration de dislocations n'est pas le moteur de la croissance accélérée.

Les boucles de dislocation de l'alumine ont été observées (PLETKA, 1974) (LAGERLOF, 1983) (CADOZ, 1978) dans des monocristaux déformés plastiquement en compression. La déformation plastique produit des dislocations par glissement dans le plan basal. Les boucles proviennent alors de l'interaction entre dislocations (*cf.* figure 4-24). LAGERLOF *et col.* décrivent également la disparition des boucles par diffusion de lacunes lors des recuits.

Nos observations nous amènent à penser que les mécanismes de création des boucles que nous avons observées, sont différents de ceux proposés par PLETKA *et col.* En effet la plupart des boucles sont dans

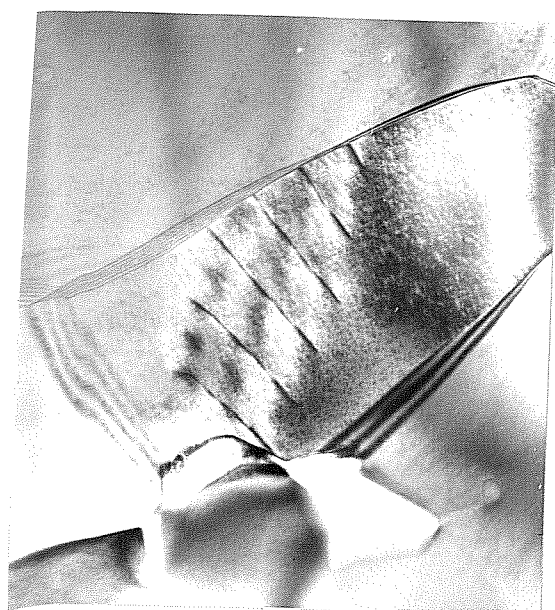
des grains qui ne contiennent aucune dislocation, en particulier dans les échantillons non maintenus. En outre, il convient de noter que les boucles observées par LAGERLOF *et col.* ont une taille nettement supérieure à celle que nous avons observées.

Dans le cas du matériau utilisé dans cette étude, le mécanisme de déformation est vraisemblablement la diffusion aux joints de grain de Al^{3+} et de O^{2-} . Il existe donc un excès de lacunes près des joints de grain. Ces lacunes peuvent dans une moindre mesure diffuser dans le volume des grains. Si leur concentration est assez élevée, elles peuvent former des boucles de dislocation par un mécanisme diffusionnel identique à celui décrit par LAGERLOF dans le cas de la disparition des boucles (dans ce cas, cela revient à dire que l'énergie des lacunes en solution est plus élevée que l'énergie de la boucle). Le fait que les dislocations interagissent entre elles par montée pour former des réseaux, montre que la diffusion en volume est active et par conséquent que le mécanisme proposé pour la formation des boucles peut bien être envisagé.

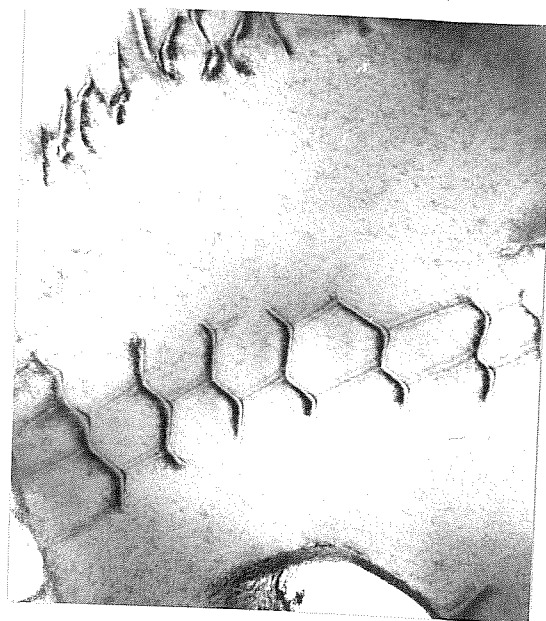
Les réseaux de dislocations qui apparaissent principalement dans les gros grains forment des sous-joints et accommodent les faibles désorientations. On peut raisonnablement penser que la croissance est alors assez rapide pour ne pas être totalement régulière de sorte que les différentes parties du cristal peuvent croître selon des directions légèrement différentes. Il est, à cet égard, intéressant de noter que la plupart de ces sous-joints aboutissent sur des joints de grains en migration (la migration est mise en évidence par la courbure du joint). On peut également se demander si ces joints peuvent se former par coalescence des boucles de dislocation : il apparaît en effet sur certaines photographies des réseaux qui semblent être en cours de formation (figure 4-21).

La variable macroscopique D peut donc s'interpréter comme une concentration en lacunes (défauts ponctuels), dislocations (défauts linéaires) et boucles de dislocation petites et grandes (défauts plans). Les dislocations linéaires jouent sans doute un rôle négligeable. Le fait que les grains ayant fortement grossi ne contiennent pas de boucles, indique bien que les défauts sont le moteur de la croissance accélérée et que celle-ci permet de les éliminer.

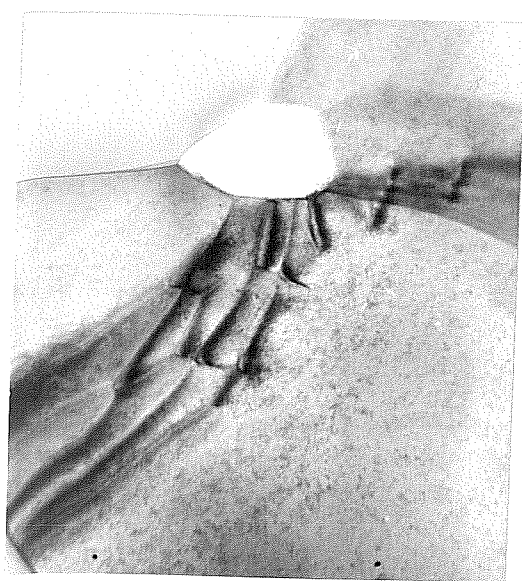
L'apparition de porosités dans les échantillons recuits en four de frittage naturel pourrait alors avoir deux origines : (1) les contraintes internes générées par les réseaux se relaxent en ouvrant des cavités, (2) les défauts (lacunes, boucles, ...) diffusent vers les joints de grains en coalescent sous forme de pores. Dans les deux cas on peut expliquer le fait que les réseaux de dislocations aboutissent sur les pores : (1) les contraintes sont maximales près les dislocations, (2) les dislocations sont des chemins privilégiés de diffusion.

0.35 μm

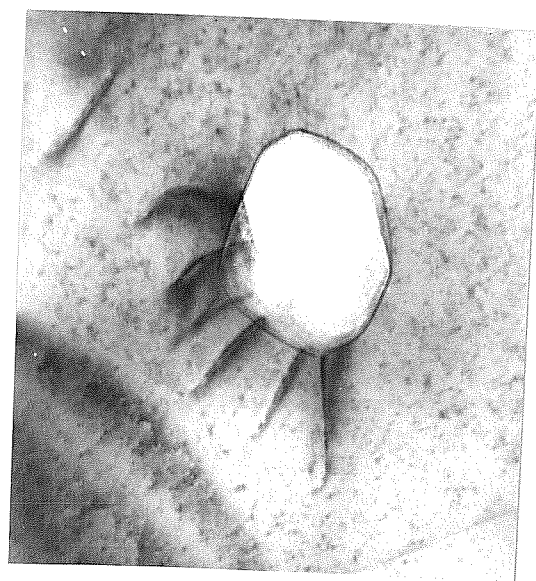
(a)

0.2 μm

(b)

0.2 μm

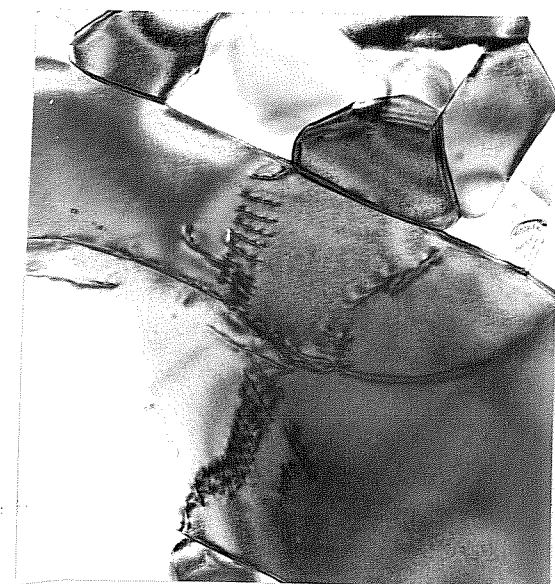
(c)

0.25 μm

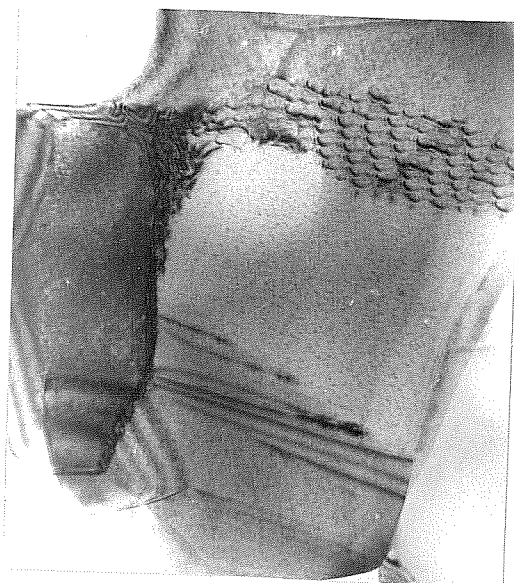
(d)

Figure 4-20

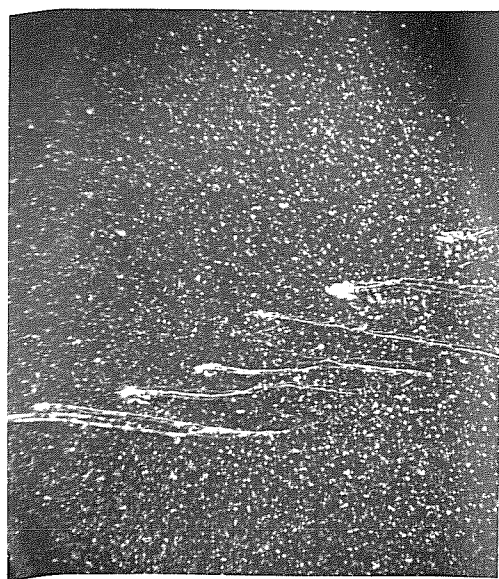
Structures de dislocations dans l'alumine frittée (1400°C , 50 heures) : (a) empilement de dislocations, (b) réseau de dislocations, (c) dislocation interagissant avec la porosité intergranulaire, (d) dislocation interagissant avec la porosité intragranulaire.

0.7 μm

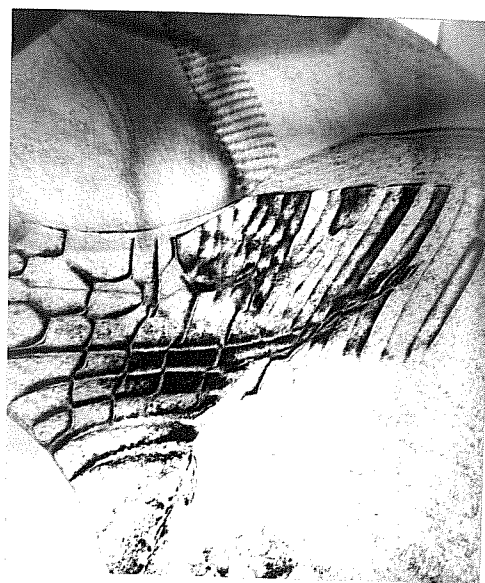
(a)

0.7 μm

(b)

0.25 μm

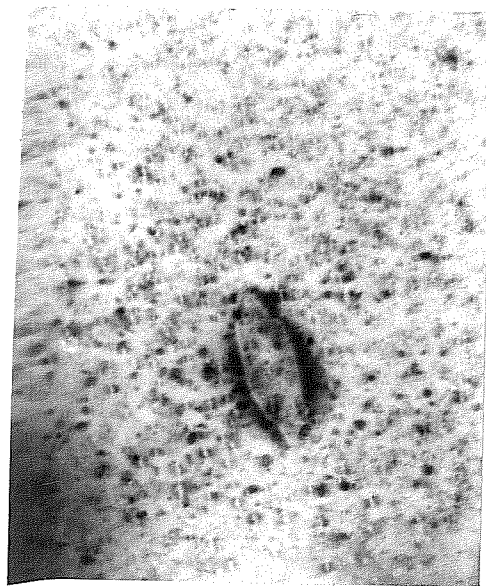
(c)

0.35 μm

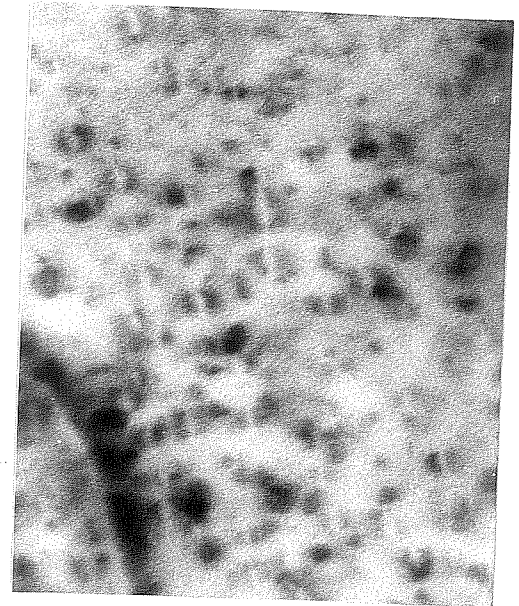
(d)

Figure 4-21

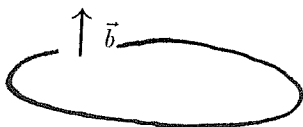
Réseaux de dislocations dans l'alumine (200 MPa, 1300°C, 60 mn) : (a) réseau transervant un grain subissant la croissance anormale, (b) réseaux multiples dans différents grains, (c),(d).



0.15 μm
(a)



0.05 μm
(b)



\vec{b} perpendiculaire au plan de la boucle ($\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$)
si \vec{g} est dans le plan de la boucle, il y a
extinction des parties coins
dont le vecteur ligne est parallèle
à \vec{g} ($\vec{b} \cdot (\vec{g} \wedge \vec{u}) = 0$).



\vec{b} dans le plan de la boucle
si \vec{g} est perpendiculaire à \vec{b} ,
il y a extinction des parties vis ($\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$) ;
si, en plus, \vec{g} est dans
le plan de la boucle, il y a
extinction totale ($\vec{b} \cdot (\vec{g} \wedge \vec{u}) = 0$).

(c)

Figure 4-22

Boucles de dislocations dans l'alumine densifiée en CIC : (a) boucles dans un grain ; on distingue également, hormis la boucle la plus grosse, d'autres boucles plus petites ayant le même contraste que la grande boucle (échantillon C), (b) détail de la photographie (a) montrant les boucles les plus petites, (c) principe du contraste en demi-lune des boucles de dislocation.



— 0.7 μm

Figure 4-23

Réseau de dislocations et porosité après recuit de l'échantillon A dans un four de frittage naturel (360 mm)

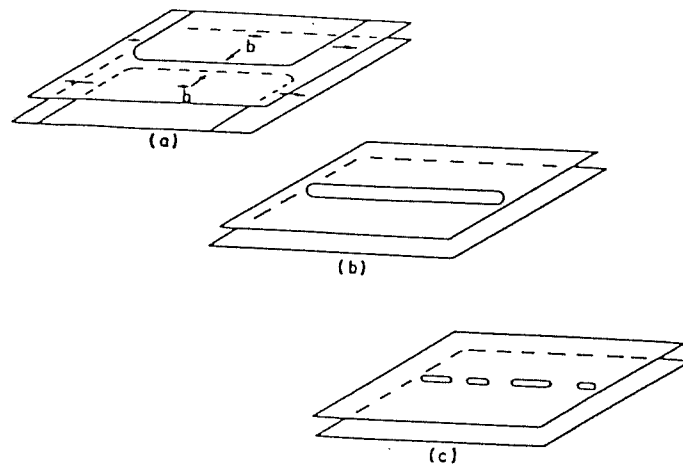


Figure 4-24

Mécanisme de formations des boucles de dislocations par interaction entre dislocations (d'après PLETKA *et col.* (1974)) : (a) deux parties coin de dislocations glissiles s'attirent et forment un dipole, (b) il se forme une longue boucle par montée, (c) la boucle se divise en boucles plus petites pour réduire l'énergie de ligne.

DEUXIEME PARTIE

EXPERIMENTATION

Introduction

Dans cette seconde partie, nous étudions différents matériaux sur lesquels nous déterminons les lois de comportement servant à la modélisation. L'alumine est un matériau modèle sur lequel il est relativement aisé de réaliser les tests rhéologiques ainsi que les caractérisations microstructurales. Il constitue donc une bonne base de départ pour valider l'approche théorique et mettre au point les techniques expérimentales.

A titre de comparaison, nous avons également étudié deux matériaux assez semblables à l'alumine : un mélange $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ et une poudre d'oxyde de chrome (Cr_2O_3).

L'étude préalable de l'alumine nous a permis de travailler sur deux matériaux à vocation industrielle : le diborure de titane (TiB_2) et un composite à fibres ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiC}_w$). Leur étude est rendue toutefois plus délicate car les températures requises pour obtenir une bonne densification sont plus élevées et la caractérisation microstructurale est rendue plus difficile du fait de la nature même de ces matériaux. Nous avons en outre réalisé une caractérisation mécanique assez classique (flexion 3-points, ténacité...) des produits obtenus afin de vérifier que la compaction isostatique à chaud permet d'obtenir des matériaux sains.

On trouvera à l'annexe 3 les méthodes expérimentales employées ainsi que les procédures utilisées pour déterminer les paramètres des lois de comportement que nous exposons dans cette partie.

5. Etude d'un matériau modèle : l'alumine

L'étude de l'alumine nous a permis d'établir un protocole expérimental, de mettre au point les dépouillements des expériences, de tester le modèle rhéologique proposé et d'établir les techniques d'encapsulation de la poudre dans les conteneurs de CIC. En outre les données bibliographiques sur l'alumine sont très nombreuses et nous permettent de comparer nos résultats. Al_2O_3 est donc un bon matériau modèle qui peut de plus être facilement testé ($T \simeq 1300^\circ\text{C}$) et dont la microstructure est relativement facile à observer. Bien entendu il n'est guère envisageable d'utiliser la CIC pour produire de l'alumine dense, alors que le frittage naturel est tout à fait suffisant dans la majorité des cas.

5.1. Poudre initiale

Nous avons utilisé une poudre d'alumine de haute pureté produite par voie ex-alun. La composition chimique établie par le fournisseur † est la suivante :

Ca	Fe	Mg	Na	Si	Ti	Al_2O_3
< 5	10	< 3	48	40	< 3	reste

ppm/ Al_2O_3
autres métaux lourds < 5 ppm

Analyse chimique de la poudre d'alumine HR8 CRICERAM

La taille des grains se situe entre 0.01 et 1.0 μm ; celle des agglomérats varie entre 0.4 et 20.0 μm . La poudre est essentiellement constituée de phase α , mais il existe également des particules de phase γ . Lors du chauffage la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ est totale. Les particules de phase α sont de forme vermiculaire (cf. figure 5-1). La densité maximale théorique de l'alumine est de 3.98 g/cm^3 . La densité relative à cru, après pressage en matrice (50 à 100 MPa) vaut 0.51.

5.2. Rhéologie

• Module d'Young et coefficient de Poisson

Nos mesures du module d'Young à l'ambiante sont résumées dans le tableau suivant (mesure par propagation d'ultra-sons) :

ρ	0.52	0.61	0.67	0.72	0.72	0.75	0.76	0.77	0.83	0.92	0.94	0.97
E (GPa)	25	86	109	160	171	189	183	199	256	344	383	390

Le coefficient de Poisson est constant et vaut : $\nu = 0.2$

† CRICERAM

- Déformation des lopins poreux

Les essais de pressage à chaud et de forgeage (*cf.* annexe 3) nous ont permis d'établir la loi de comportement de la poudre d'alumine. Pour les faibles densités ($\rho < 0.75$), la déformation de la poudre est contrôlée par le réarrangement des agglomérats (taille $\simeq 10\mu\text{m}$) et l'effondrement des grands pores. Pour les densités plus élevées, la déformation est contrôlée par la matrice d'alumine. Les mécanismes de réarrangement jouent un rôle à l'échelle des agglomérats de poudre (glissements de blocs plus ou moins rigides) ; par contre les mécanismes de déformation de la matrice opèrent à l'échelle du grain. Par ailleurs, la pression de frittage entre en jeu à l'échelle du grain, et elle ne peut pas déclencher des mouvements d'agglomérats. Ainsi lors du pressage à chaud, on observe un début de densification entre 900 et 1000°C même pour des contraintes faibles ($\simeq 20\text{ MPa}$) ; cette tendance a également été observée par McCOY *et col.* (1985). Par contre en frittage naturel la poudre ne commence à se densifier que pour des températures voisines de 1200°C. Il apparaît donc qu'il existe deux mécanismes de déformation de la matière poreuse qui entrent en jeu dans des domaines de densité différents lorsqu'une contrainte externe est appliquée sur la poudre. Lors du frittage naturel un seul mécanisme est effectif. La présence de deux mécanismes est illustrée par la figure 5-2 qui représente la vitesse de déformation axiale $\dot{\epsilon}_{zz}$ en fonction de la densité relative durant un essai de pressage à chaud. Pour $\rho = 0.70$, il se produit un changement de pente qui traduit la transition entre les deux mécanismes de déformation.

- Loi de fluage

Nous supposons par contre que les phénomènes physiques responsables des deux mécanismes de déformation sont les mêmes ; la différence entre les mécanismes étant plutôt de nature géométrique (*cf.* chapitre 9.).

En accord avec McCOY et WILLS (1987), nous supposons que la déformation plastique des grains de poudre est négligeable, en dépit des contacts localisés. Nous avons également utilisé le modèle de ARZT-ASHBY, pour tester l'éventualité d'une déformation plastique des grains : le calcul montre que dans la gamme de pressions, de températures et de tailles de grain utilisée, la déformation est contrôlée par la diffusion. Nous avons utilisé, pour le calcul, une densité initiale de 51% et des tailles de grains variant entre 0.25 et 0.75 μm ; nous avons fait varier la taille des particules (ensembles de grain) entre la taille de grain et 20 μm .

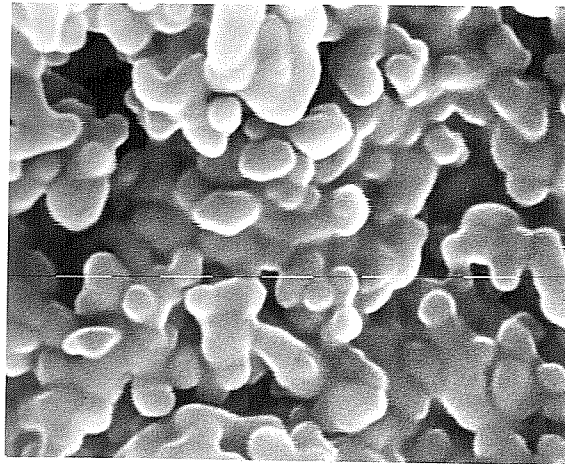
Nous concluons que le fluage est de type diffusionnel (fluage COBLE ou glissement intergranulaire) avec un contrôle possible par les réactions d'interface (*cf.* chapitre 3.). La loi de fluage s'exprime alors de la façon suivante :

$$\begin{aligned}
 \text{diffusion} \quad \dot{\epsilon}_{diff} &= \frac{A_{diff} \exp(-Q_{diff}/RT)}{TG^3} \sigma_{eq} \\
 \text{réaction d'interface} \quad \dot{\epsilon}_{RI} &= \frac{A_{RI} \exp(-Q_{RI}/RT)}{G} \sigma_{eq}^2 \\
 \frac{1}{\dot{\epsilon}_{eq}} &= \frac{1}{\dot{\epsilon}_{diff}} + \frac{1}{\dot{\epsilon}_{RI}}
 \end{aligned} \tag{5-1}$$

A_{diff} et A_{RI} sont des constantes, Q_{diff} et Q_{RI} sont les énergies d'activation. L'ajustement par les moindres carrés donne les valeurs suivantes :

A_{diff}	$= 6.15 \cdot 10^{-9}$	$\text{s}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{K}$
A_{RI}	$= 121$	$\text{s}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-2} \cdot \text{m}$
Q_{diff}	$= 419$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Q_{RI}	$= 495$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Tableau 5-1
Coefficients de la loi de fluage de l'alumine HR8



3 μm

Figure 5-1
Poudre d'alumine : particules initiales

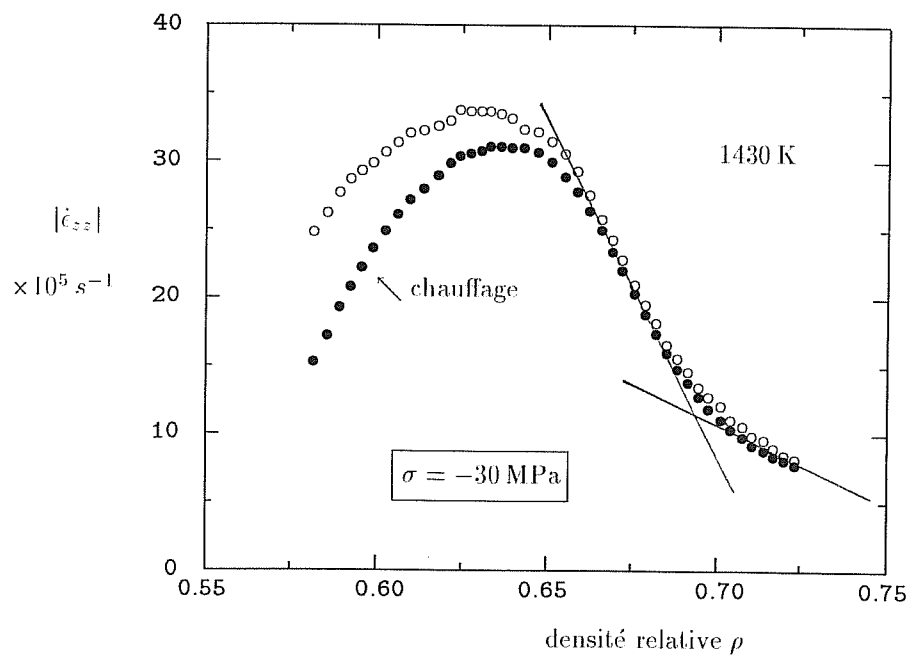


Figure 5-2

Vitesse de déformation axiale en fonction de la densité relative durant un essai de pressage à chaud : (●) courbe simulée par le modèle, (○) courbe expérimentale. Le changement de pente observable pour $\rho \approx 0.70$ traduit la transition entre le mécanisme de déformation par réarrangement et le mécanisme contrôlé par la déformation de la matrice.

• Données bibliographiques concernant le fluage de Al_2O_3 dense

La loi de fluage que nous proposons, a été déterminée sur des matériaux poreux grâce à des tests de pressage à chaud et de forgeage. Toutefois elle représente également la loi de fluage uniaxiale d'un matériau idéalement dense et s'applique au cas de la matière poreuse par l'utilisation de potentiels viscoplastiques appropriés. Il est donc licite de comparer nos résultats à ceux qui ont été obtenus sur Al_2O_3 dense.

L'énergie correspondant à la diffusion des ions Al^{3+} dans les joints de grain (Q_{diff}) est identique à celle qui a été déterminée par CANNON et COBLE (1975) et utilisée par FROST et ASHBY (1982) pour construire les cartes de déformation de l'alumine (Al_2O_3 à grains fins dopée MgO). LESSING et GORDON (1977), par exemple, trouvent également des énergies d'activation similaires (Al_2O_3 dopée Fe , Cr). L'énergie d'activation correspondant au contrôle par les réactions d'interface (Q_{RI}) est également en bon accord avec celle proposée par CANNON *et col.* (1980). Il est difficile de comparer les termes pré-exponentiels des lois de fluages, compte tenu des fortes variations qui peuvent être observées (effet des impuretés, ...). Il existe ainsi, de fortes dispersions dans les valeurs des coefficients de diffusion de O^{2-} et Al^{3+} dans Al_2O_3 (cf. (CANNON, 1975) par exemple). A titre d'illustration, CANNON *et col.* (1980) utilisent un terme pré-exponentiel pour la diffusion de Al^{3+} aux joints de grain qui vaut : $A_{diff} = 5.82 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{K}$; soit une valeur environ dix fois plus forte que celle que nous avons déterminée.

Pour comparer nos résultats avec ceux de CANNON *et col.*, nous avons calculé les énergies d'activation et les exposants de contrainte apparents, à partir des équations (3 – 18) et (3 – 19). Nous avons également évalué la contrainte seuil apparente (équation (3 – 17)). Les résultats sont indiqués au tableau 5-2 avec les résultats expérimentaux de CANNON *et col.* ; on observe que les ordres de grandeur ainsi que les tendances sont bien respectés.

σ (MPa)	Q (kJ.mol ⁻¹)	n	Q (kJ.mol ⁻¹)	n	Q (kJ.mol ⁻¹)	n
20.7	493	2.00	470	1.68	439	1.27
34.5	468	1.67	461	1.55	432	1.18
69.0	430	1.25	448	1.38	426	1.10
137.9	410	1.11	437	1.24	422	1.05
$G = 1.2 \mu\text{m}, T \simeq 1300^\circ\text{C}$ $\sigma_0 \simeq 15. \text{ MPa}$ (CANNON, 1980)			$G = 0.5 \mu\text{m}, T = 1300^\circ\text{C}$ $\sigma_0 = 43.0 \text{ MPa}$ (*)		$G = 1.2 \mu\text{m}, T = 1300^\circ\text{C}$ $\sigma_0 = 7.5 \text{ MPa}$ (**)	

Tableau 5-2

Valeurs de l'énergie d'activation et de l'exposant de contrainte en fonction de la contrainte appliquée. Nous comparons les valeurs expérimentales de CANNON *et col.* (1980), aux valeurs calculées à partir des données de fluage du tableau 5-1 et des équations (3 – 18) et (3 – 19) pour une température de 1300°C et deux tailles de grain : (*) $G = 0.5 \mu\text{m}$, (**) $G = 1.2 \mu\text{m}$. σ_0 représente la contrainte seuil apparente (équation (3 – 17)), calculée à partir de l'extrapolation des résultats de fluage obtenu sous forte contrainte.

• fonctions c et f

Les fonctions de localisation de contrainte c et f (modèle de GREEN) sont représentées à la figure 5-4. Ces fonctions correspondent au seul mécanisme de déformation de la matrice. Pour tenir compte des effets de réarrangement, nous introduisons un coefficient de pondération C . Le tenseur des vitesses de

déformation vaut alors :

$$\dot{\epsilon}_{vp} = \rho \left[\frac{3}{2} c \left(\frac{F(\tau_{eq}, \dots)}{\tau_{eq}} + C \frac{F(\sigma_{eq}, \dots)}{\sigma_{eq}} \right) \tilde{s} + f \left(\frac{F(\tau_{eq}, \dots)}{\tau_{eq}} I_1' + C \frac{F(\sigma_{eq}, \dots)}{\sigma_{eq}} I_1 \right) \tilde{1} \right] \quad (5-2)$$

C est donné par (après ajustement ; cf. annexe 3) :

$$C = 8.08 \cdot 10^6 \langle 0.78 - \rho \rangle^2 \exp(-15.61\rho) \quad (5-3)$$

• Pression de frittage

La figure 5-5 indique les résultats de densification par frittage naturel obtenus à 1200, 1300 et 1400-1420°C . Les points obtenus ont été reliés par une courbe d'équation (HSUEH, 1986) :

$$\rho = \rho_{\infty} + \frac{\rho_0 - \rho_{\infty}}{\left(1 + \frac{t + t_0}{\tau} \right)^{\beta}} \quad (5-4)$$

ρ_{∞} représente la densité relative maximale, ρ_0 la densité initiale (= 0.51). Le temps $t = 0$ représente l'instant où le four atteint la température de consigne ; à cet instant la densification a déjà commencé ; nous introduisons un temps t_0 pour tenir compte de cet effet. τ et β sont des paramètres ajustés en fonction des points expérimentaux. La pression de frittage est calculée à partir des courbes de densification obtenues en frittage naturel en utilisant les paramètres de la loi de fluage et la fonction f : la loi de comportement donne une relation liant $\dot{\rho}$ à P_f , qu'il suffit d'inverser pour trouver la valeur de la pression de frittage. On constate que la pression de frittage calculée est faible : $P_f < 3$ MPa. La figure 5-6 donne la pression de frittage pour différentes températures en fonction de la densité relative. L'ordre de grandeur est tout à fait compatible avec les valeurs fournies par le modèle de frittage proposé au chapitre 2.5.. On constate en particulier que la pression calculée est décroissante quand la densité relative augmente ce qui est bien reproduit par les figures 2-24 et 2-25.

• Carte de déformation

Avec les valeurs numériques de la table 5-1 et les fonctions f et P_f , nous pouvons tracer une carte de déformation. Nous nous plaçons à $T = 1300^\circ\text{C}$ et à 1000°C dans le plan $\sigma_{eq} - G$. Les courbes en pointillé correspondent à l'équation $\dot{\epsilon}_{diff} = \dot{\epsilon}_{RI}$. Sur ces courbes, l'exposant de contrainte n vaut 1.5. Sur le même schéma, nous avons tracé le chemin que suit un échantillon durant un cycle de CIC pour des pressions de palier de 25 et 100 MPa pour un cycle standard (cf. annexe 3). Une troisième courbe représente le chemin suivi durant le frittage naturel. Pour chaque courbe, la croissance normale ainsi que la croissance activée, ont été prises en compte. On constate donc, qu'au cours de la densification, la déformation est contrôlée successivement par les deux mécanismes. En début de densification par CIC, on trouve un exposant de contrainte variant entre 1.3 et 1.5. McCOY et WILLS (1987) trouvent un exposant de contrainte égal à 2, durant des tests de CIC avec suivi dilatométrique ; nous montrerons que cette différence peut être expliquée par la rigidité du conteneur (cf. chapitre 12.).

• Densification en CIC

Une densité relative supérieure ou égale à 99% est en général obtenue après CIC pour une température de 1300°C . Deux exceptions sont à retenir : 25 MPa, 1 heure et 200 MPa, 1 heure. Dans le premier cas la pression est insuffisante, et dans le second la croissance anormale de certains grains empêche la densification. Le tableau suivant donne les densités finales obtenues en CIC à 1300°C :

<i>P</i> (MPa)	<i>t</i> (mm)	0	30	60	120	180	360
25				<u>0.96</u>			
50				0.99			
100		0.99	0.99	0.99		0.99	0.99
150				0.99			
200				<u>0.96</u>		0.99	

Densification de Al₂O₃ en CIG ; *T* = 1300°C

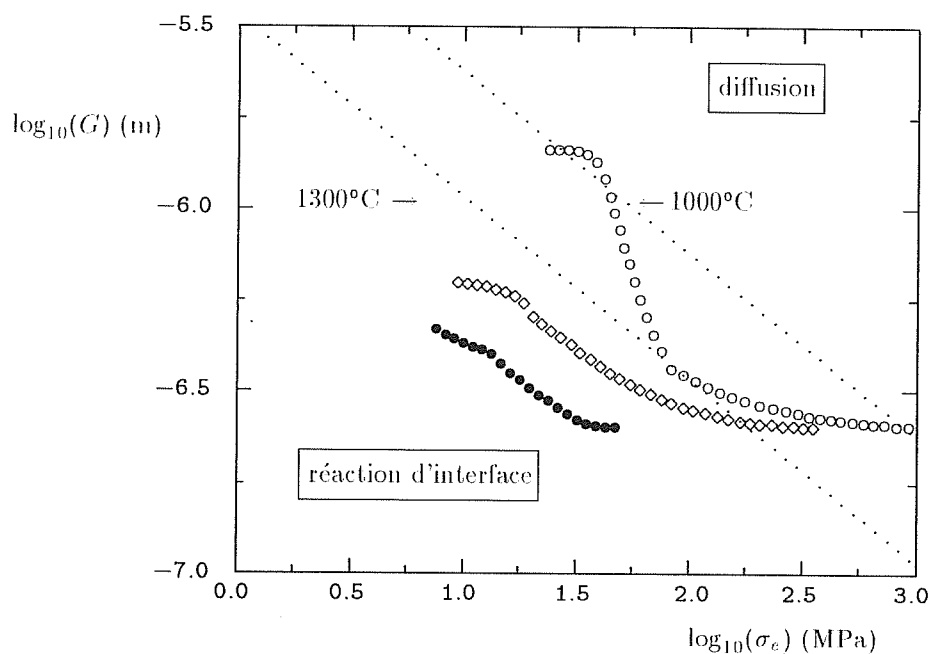


Figure 5-3

Carte de déformation pour l'alumine HR8 dans le plan $\sigma_{eq} - G$. Les courbes en pointillé représentent l'équation $\epsilon_{diff} = \epsilon_{RI}$ pour 1300°C et 1000°C. Différents chemins suivis durant les cycles de CIC sont représentés : $P = 100$ MPa (○), $P = 25$ MPa (◇), ainsi que le chemin suivi durant le frittage naturel (●).

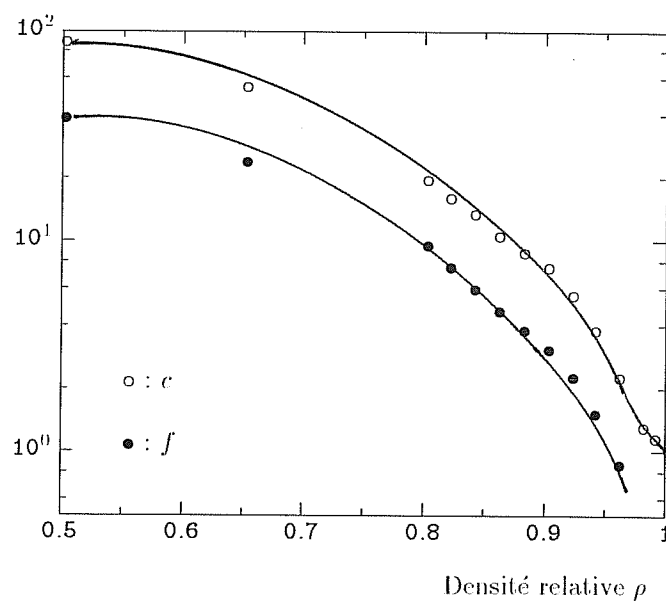


Figure 5-4

Coefficient c et f du modèle de GREEN pour l'alumine HR8

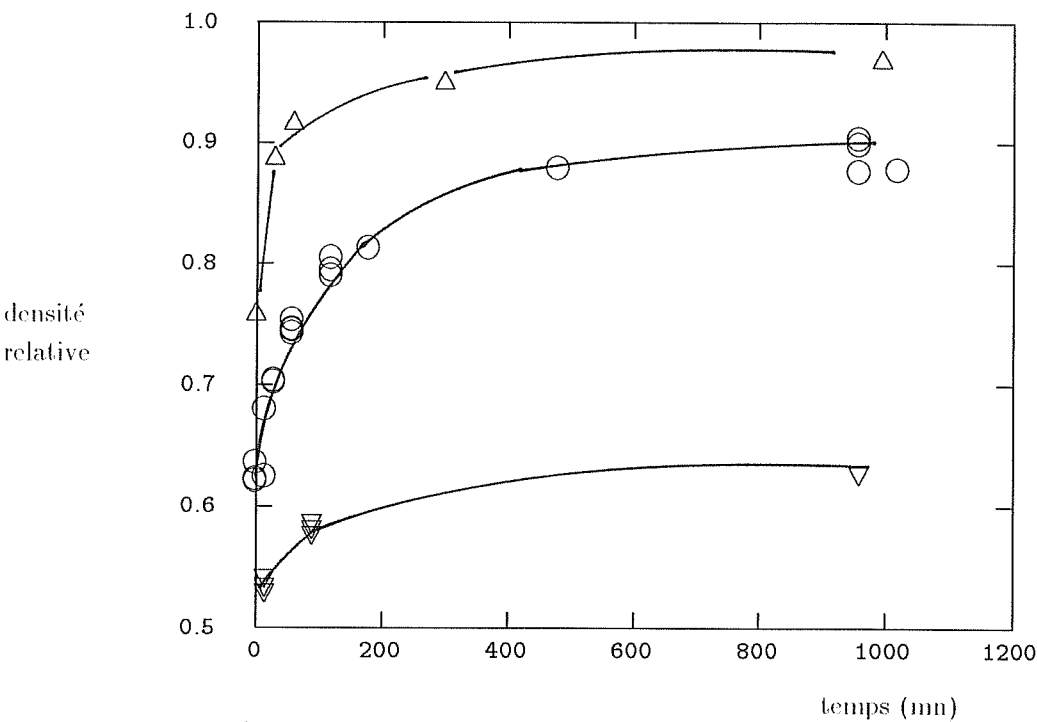


Figure 5-5

Frittage naturel : densité relative en fonction du temps pour différentes températures. (Δ) 1400°C , (\circ) 1300°C , (∇) 1200°C .

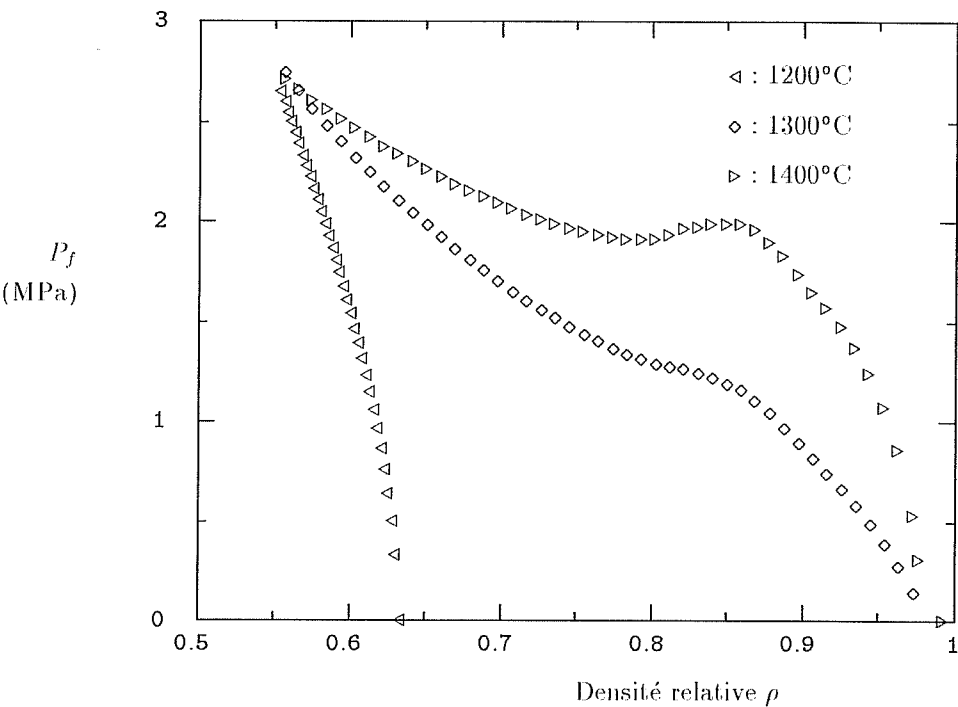
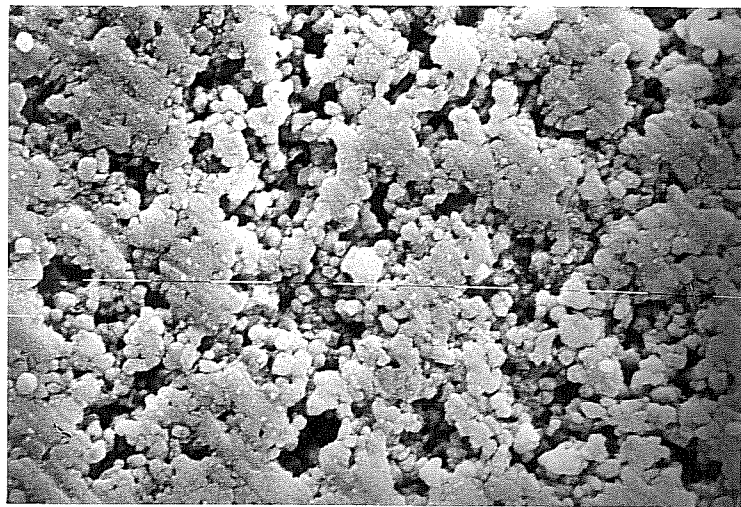


Figure 5-6
Pression de frittage



5 μm

Figure 5-7

Structure de la porosité durant le frittage naturel : on remarque la présence de grands pores (*i.e.* plus grands que les grains) ; dans la matière entourant ces pores, on ne trouve pas de pores de petite taille, qui pourraient inhiber la croissance granulaire

5.3. Croissance granulaire

5.3.1. Croissance granulaire normale

Comme on l'a vu au chapitre 4., la cinétique de croissance granulaire normale ne dépend pas de la porosité. Cela semble être principalement dû au fait que les pores sont de grande taille et que le matériau dense entourant ces pores possède des joints de grains libres de toute porosité (*cf.* figure 5-7). La vitesse de croissance granulaire prend la forme suivante :

$$\dot{G}_{sa} = \frac{k_0 \exp(-Q_{sa}/RT)}{G^m}$$

$$k_0 = 3.15 \cdot 10^{-12} \text{ m}^4 \text{ s}^{-1}$$

$$\text{avec } Q_{sa} = 564 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$m = 3$$
(5-5)

Nous ne pouvons donner aucune interprétation de ces résultats en terme de mécanismes de contrôle. BROOK (1976) propose un mécanisme faisant intervenir une seconde phase pour lequel $m = 3$; l'observation en microscopie électronique à transmission n'a pas permis de révéler une seconde phase dans les joints de grain. Nous pouvons toutefois noter que l'énergie d'activation Q_{sa} est plus importante que les énergies d'activations (Q_{diff} et Q_{RI}) des mécanismes de fluage ; il semble donc que les phénomènes physiques qui régissent la croissance granulaire et le fluage sont de natures différentes.

Le tableau suivant donne, à titre de comparaison les valeurs proposées dans la littérature pour les coefficients m et Q_{sa} de la loi de croissance normale.

T (°C)	G (μm)	matériau	m + 1	Q _{sa} (kJ.mol ⁻¹)	référence
1600	2—20	*, dopé MgO	3	—	(BENNISON, 1985)
1450—1675	1—50	frittage naturel	3	639	(COBLE, 1961b)
1450	1—4	*, dopé MgO	4	≈ 400	(FRIDEZ, 1986)
1450—1550	0.5—1.5	frittage naturel	3	233	(VENKATARAMAN, 1989)
1620	1—15	frittage naturel	3	—	(ZHAO, 1987)
1400	1—3	*, dopé MgO	5	—	(CHOKSHI, 1986)

* prédensifié par pressage à chaud

Tableau 5-3

Données bibliographiques sur la croissance de grain normale dans Al₂O₃

Le paramètre $m + 1$ varie entre 3 pour les températures voisines de 1600°C, et 4 à 5 pour des températures plus faibles (1400–1450°C) et par conséquent des tailles de grain plus faibles. Toutefois, comme le font remarquer CHOKSHI et PORTER (1986), il est parfois bien difficile de déterminer avec certitude m , compte tenu de la dispersion expérimentale. FRIDEZ trouve $m = 3$; en extrapolant nos résultats, il est alors possible de comparer les valeurs du paramètre k de la loi de croissance normale : $\Delta G^m = k \Delta t$:

$$\begin{aligned} \text{(FRIDEZ, 1986)} \quad & k = 10^{-27} \text{ m}^4 \cdot \text{s}^{-1} \\ \text{équation (5-5)} \quad & k = 10^{-28} \text{ m}^4 \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

Nous trouvons donc un coefficient k dix fois plus petit que FRIDEZ, bien que le dopage par MgO inhibe la croissance granulaire (cf. (BENNISON, 1985) par exemple).

5.3.2. Croissance granulaire et déformation

En ce qui concerne la croissance activée par la déformation visco-plastique, on se reportera au chapitre 4.

Dans tous les essais, il est important de tenir compte de la croissance granulaire qui a lieu en même temps que la déformation du matériau. La figure 5-8 représente la vitesse de déformation axiale en fonction de la densité relative durant un essai de forgeage. On constate que la densité varie peu, et que la vitesse de déformation décroît rapidement. Cette décroissance ne peut pas être seulement expliquée par l'augmentation de densité, qui conduit à une diminution de la contrainte équivalente ; il est également nécessaire de tenir compte de l'augmentation de taille de grain pour bien reproduire le phénomène.

Les paramètres k_2 et k_3 introduits au chapitre 4.4.3. prennent les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} k_2 &= \exp(24.72 - Q'/RT) \\ k_3 &= \exp(6.58 - Q'/RT) \\ \text{avec } Q' &= 430 \text{ kJ.mol}^{-1} \end{aligned}$$

Etant donné que la majorité des essais ont été réalisés autour de 1300°C, la valeur de l'énergie d'activation Q' est assez incertaine. A titre d'illustration, le tableau suivant compare les valeurs des tailles de grain calculées par le modèle et observées expérimentalement en CIC ; un bon accord est en général trouvé. Quand la croissance anormale est forte, le modèle ne peut plus raisonnablement être utilisé.

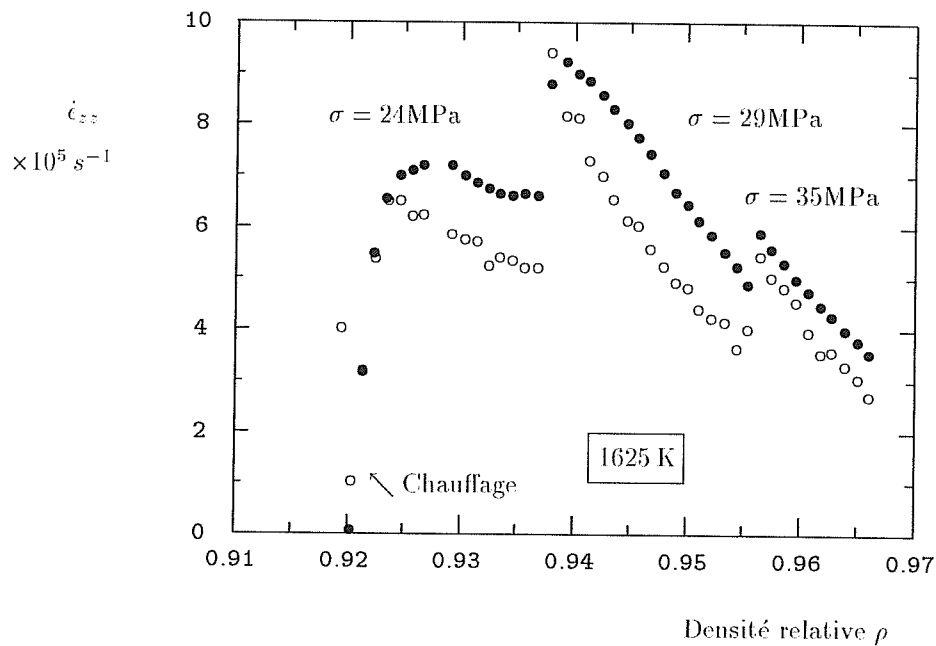


Figure 5-8

Vitesse de déformation axiale en fonction de la densité relative durant un essai de forgeage : (●) courbe simulée par le modèle, (○) courbe expérimentale. La décroissance rapide de la vitesse de déformation s'explique principalement par la croissance granulaire, et non par la décroissance des fonctions c et f

P (MPa)	t (mm)	G^{th} μm	G^{exp} μm
100	0	0.29	0.54
100	30	0.61	0.66
100	60	0.79	0.75
100	180	1.04	1.06
100	360	1.07	1.13
25	60	0.44	0.35
50	60	0.55	0.50
150	60	1.04	0.92
200	60	1.30	1.15

Tableau 5-4

Comparaison entre les tailles de grain calculées avec le modèle (G^{th}) et les tailles de grain observées (G^{exp}), pour différents cycles de CIC.

5.3.3. Etude de la morphologie des grains

L'analyse d'image permet non seulement d'accéder à la taille moyenne des grains, mais aussi à leur forme (*cf.* annexe 5). Nous nous sommes intéressés à la variation du facteur de forme "géodésique" F_g sur les échantillons frittés et densifiés en CIC.

- Frittage naturel

Les mesures effectuées sur les échantillons frittés sont représentées à la figure 5-9. Le facteur de forme des particules initiales a été déterminé après observation au MEB des grains individuels ; il s'agit donc d'une projection d'un objet 3-D et non d'une coupe 2-D. A 1300°C , on observe une diminution du facteur de forme qui correspond à l'arrondissement des grains durant le frittage et à la formation d'une structure dense. A 1400°C le facteur de forme augmente avec le temps de maintien ; cela correspond à une croissance des grains d'alumine selon des axes privilégiés, sans que la croissance soit de type anormal. On constate, par ailleurs, que les tailles de grains obtenues à 1300°C pour des temps de maintien de 3000 ($\Delta G = 0.72 \mu\text{m}$) sont les mêmes que celles qui sont obtenues à 1400°C après 300 mn de maintien ($\Delta G = 0.62 \mu\text{m}$) (cf. figure 5-10). Il semble donc vraisemblable que les facteurs de forme mesurés après un frittage à 1300°C , ne correspondent qu'à la phase d'arrondissement des grains ; les données obtenues à 1400-1420°C ne correspondent qu'à la phase de croissance privilégiée.

- Compaction isostatique à chaud

La variation du facteur de forme F_g en fonction de la pression appliquée est représenté à la figure 5-11 pour un temps de palier de 60 mn et une température de 1300°C . Pour les pressions inférieures à 50 MPa, F_g est décroissant ce qui correspond à l'arrondissement des particules durant la densification ; entre 50 et 100 MPa, F_g est constant et minimal ($F_g \simeq 1.9$) ; pour une pression supérieure à 150 MPa, F_g croît brutalement, ce qui correspond au début de la croissance anormale (on pourra se reporter à la figure 4-11

Nous avons également tracé la variation de F_g en fonction du temps de maintien pour une pression donnée (cf. figure 5-12). L'évolution de F_g traduit l'apparition de la croissance anormale.

- Récapitulation

Les particules initiales ont une forme assez allongée qui se traduit par un facteur de forme élevé : $F_g \simeq 2.5$. Lors des différents processus de densification, il se produit tout d'abord un arrondissement des particules : la valeur limite de F_g est alors 1.9. Par la suite deux phénomènes peuvent faire varier F_g : (1) la croissance selon des directions privilégiées en frittage naturel et en recuit, (2) la croissance anormale en CIC.

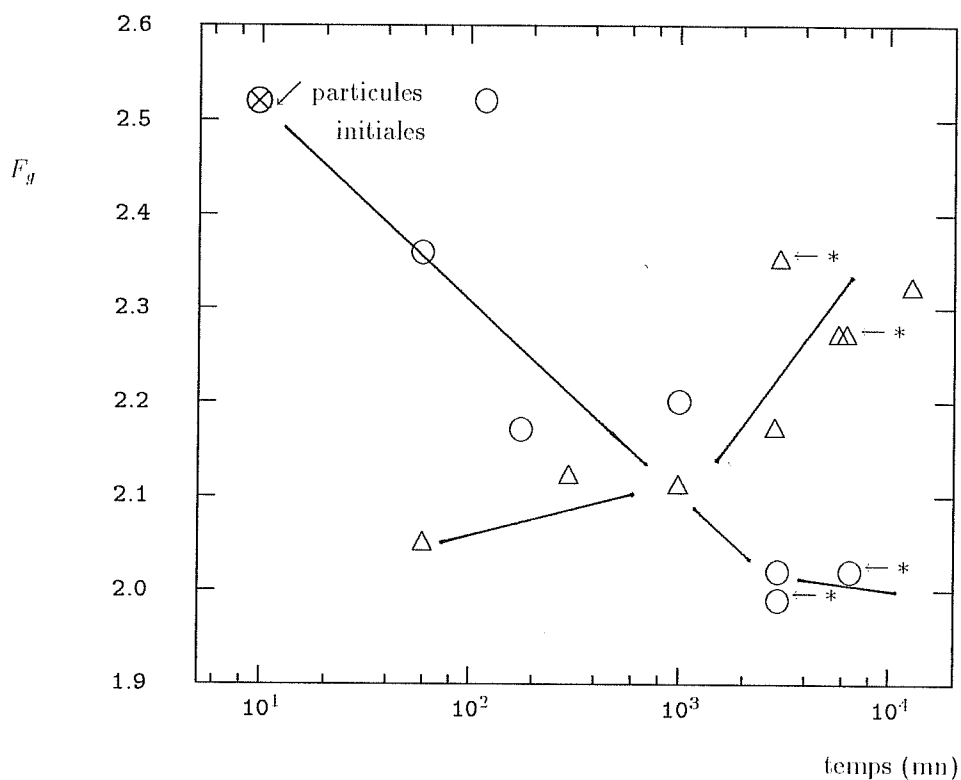


Figure 5-9

Evolution du facteur de forme géodésique en fonction du temps durant les essais de frittage naturel : (○) 1300°C, (△) 1400°C. Les points marqués par une astérisque (*) représentent les matériaux prédensifiés en pressage à chaud.

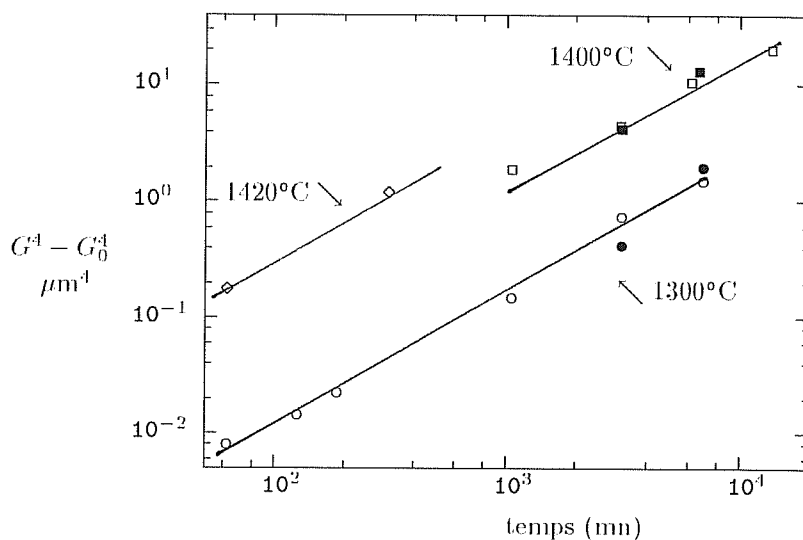
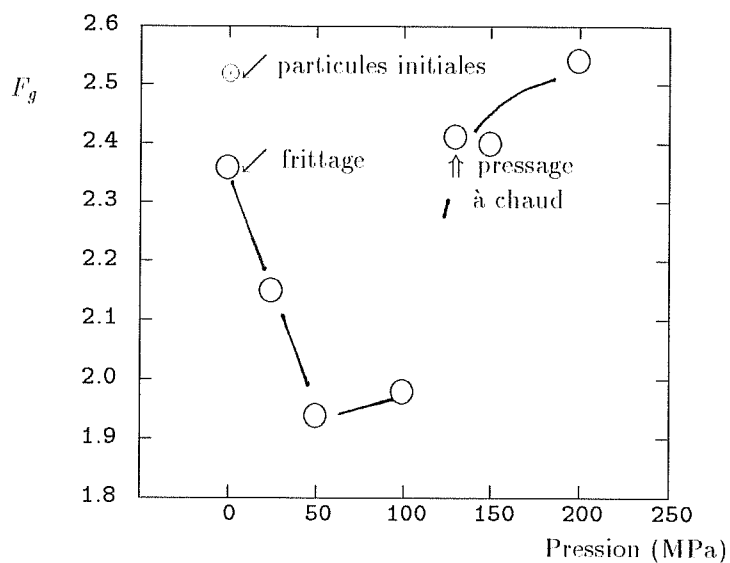
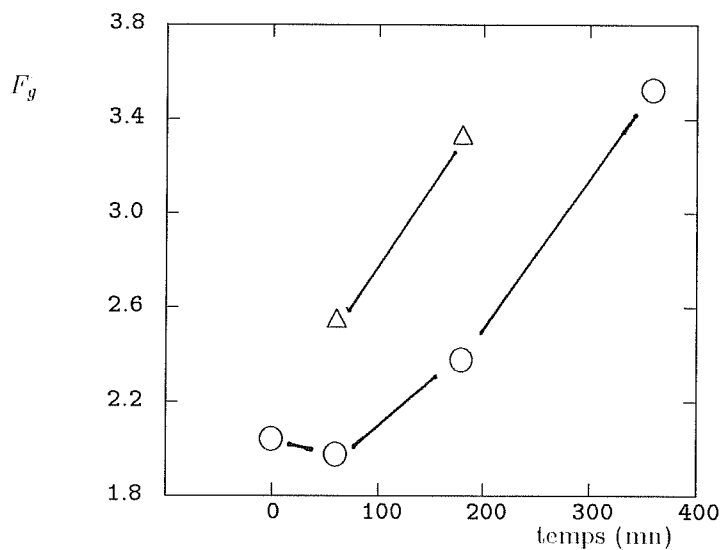


Figure 5-10

Croissance de grain lors du frittage naturel (symboles vides) et des recuits sur des matériaux prédensifiés (symboles pleins) pour différentes températures : (◇) 1420°C, (■, □) 1400°C, (●, ○) 1300°C.

**Figure 5-11**

Variations du facteur de forme géodésique F_g en fonction de la pression appliquée durant un cycle de CIC : 1300°C , 60 mn.

**Figure 5-12**

Variations du facteur de forme géodésique F_g en fonction du temps de maintien durant un cycle de CIC : (○) 100 MPa, (△) 200 MPa.

5.3.4. Etude de la distribution des tailles de grain

Soit \mathcal{P} la fonction de répartition de tailles de grain cumulée. Pour normaliser les différentes distributions, nous traçons la fonction de répartition normalisée $G_m \partial \mathcal{P} / \partial G$ en fonction de la taille de grain normalisée G/G_m ; G_m étant la taille de grain moyenne. La fonction de répartition normalisée est en général considérée comme constante par les différentes théories étudiant la variation de la distribution de tailles de grain ; cette propriété est en général observée expérimentalement (VENKATARAMAN, 1989).

- Frittage naturel

Les figures 5-13 et 5-15 représentent les fonctions de répartition normalisées obtenues en frittage naturel à 1300°C et 1400°C pour différents temps de maintien. La propriété d'invariance est bien observée. Les courbes sont proches de celles proposées par PANDE (1987) et LOUAT (1974) (distribution lognormale ou de Rayleigh, cf. figure 5-14). On retrouve bien le fait que le maximum est atteint pour un rapport G/G_m légèrement inférieur à 1, et que la fonction devient négligeable pour $G/G_m > 2.5$.

- Compaction isostatique à chaud

Les figures 5-16 et 5-17 représentent les fonctions de répartition normalisées obtenues lors des essais de CIC. On retrouve les mêmes tendances que précédemment. Il semble toutefois qu'il y ait une légère différence entre les matériaux obtenus par CIC et par frittage : dans le cas de le CIC, la fonction de répartition est moins étalée autour de son maximum que dans le cas du frittage. La valeur maximale de la fonction $G_m \partial \mathcal{P} / \partial G$ vaut 1.1 en CIC et 0.9 en frittage. Par contre la valeur maximale du rapport G/G_m est de l'ordre de 2.5 à 3.0 en frittage et peut aller jusqu'à 3.5 à 4 en CIC pour des pressions élevées ou des temps de maintien longs (croissance anormale).

- Remarque

La coupe 2-D d'une structure granulaire 3-D devrait produire des grains de taille nulle dans le plan de coupe ; toutefois, il existe une taille limite qui ne peut être détectée lors du processus d'échantillonnage (attaque, calage, etc. . .). Il apparaît donc sur les courbes de répartition un rapport G/G_m limite, en dessous duquel aucun grain n'a été observé. On remarquera que sur toutes les structures étudiées, le rapport G/G_m critique est constant, montrant ainsi que toutes les microstructures ont été observées dans des conditions similaires.

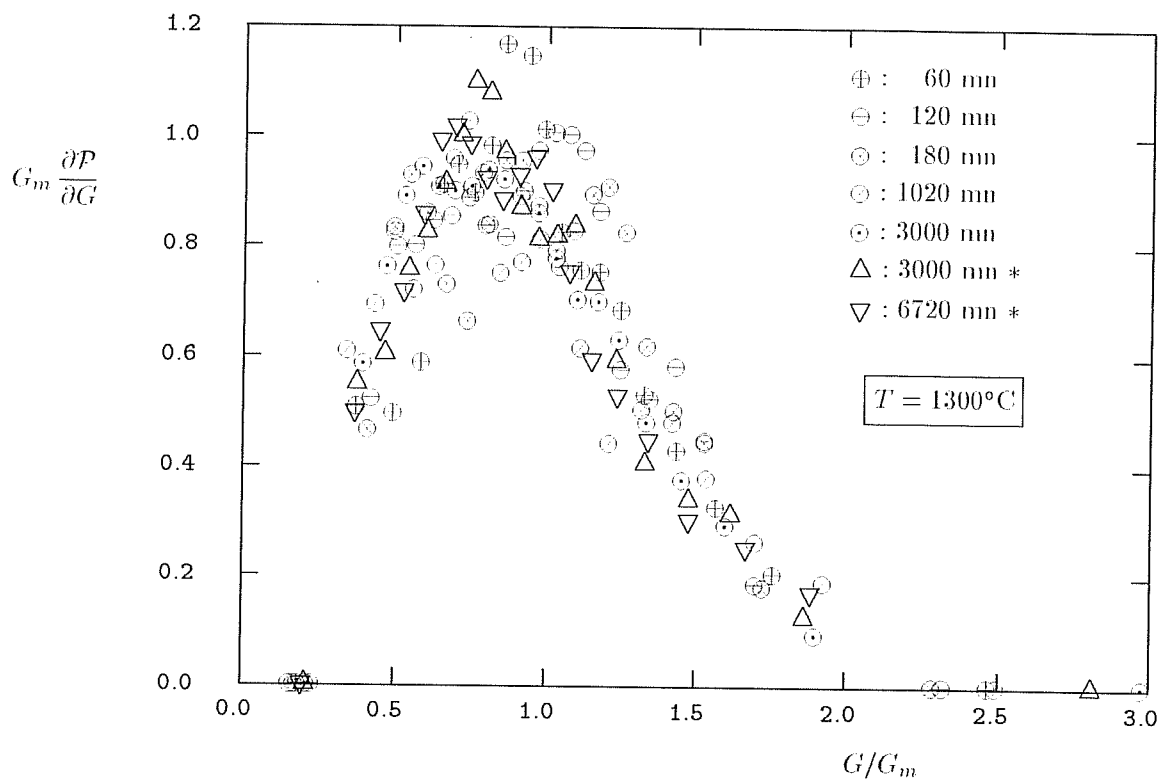


Figure 5-13

Fonctions de répartition normalisées (frittage à 1300°C). (*) : données obtenues sur des matériaux prédensifiés en pressage à chaud 1350°C 20 MPa, puis recuits.

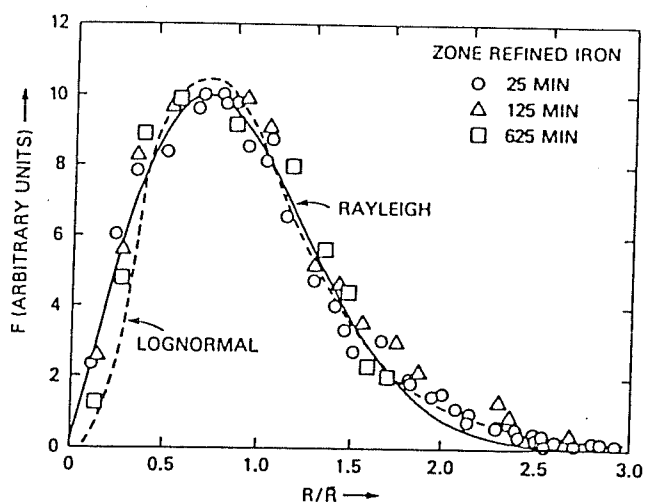
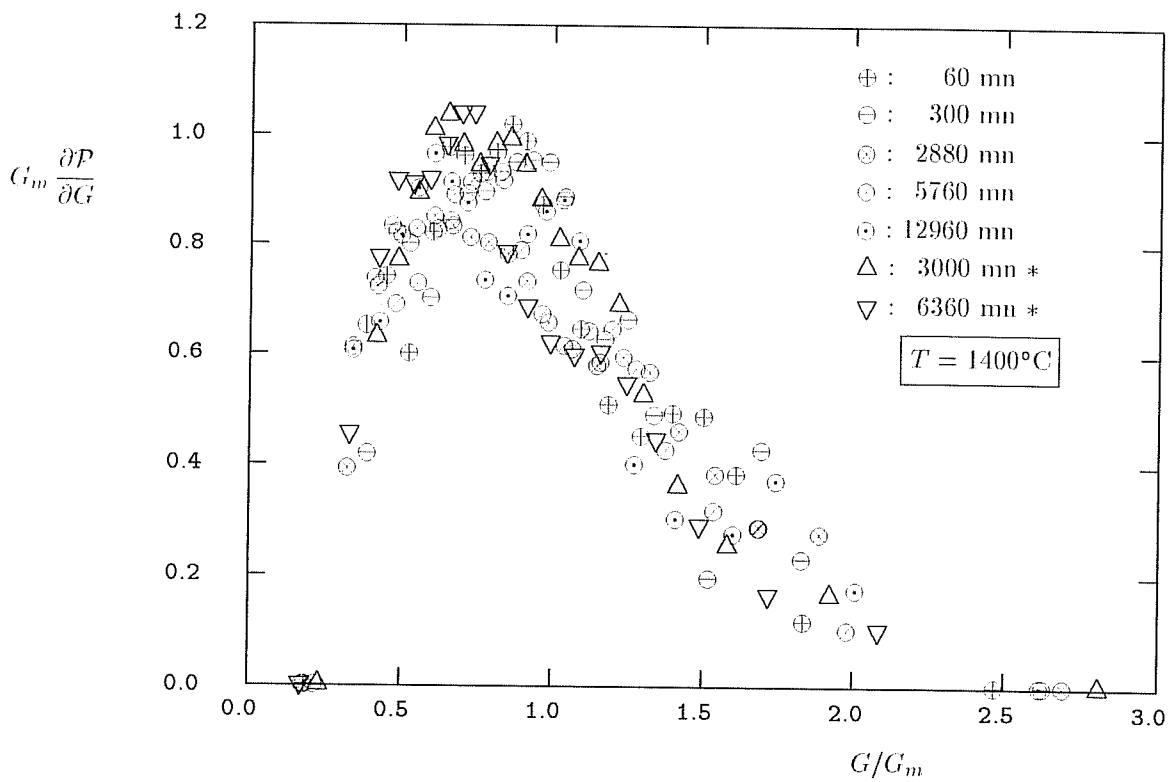


Figure 5-14

Formes des distributions de taille de grain proposées par PANDE (1987)

**Figure 5-15**

Fonctions de répartition normalisées (frittage à 1400°C). (*) : données obtenues sur des matériaux prédensifiés en pressage à chaud 1350°C 20 MPa, puis recuits.

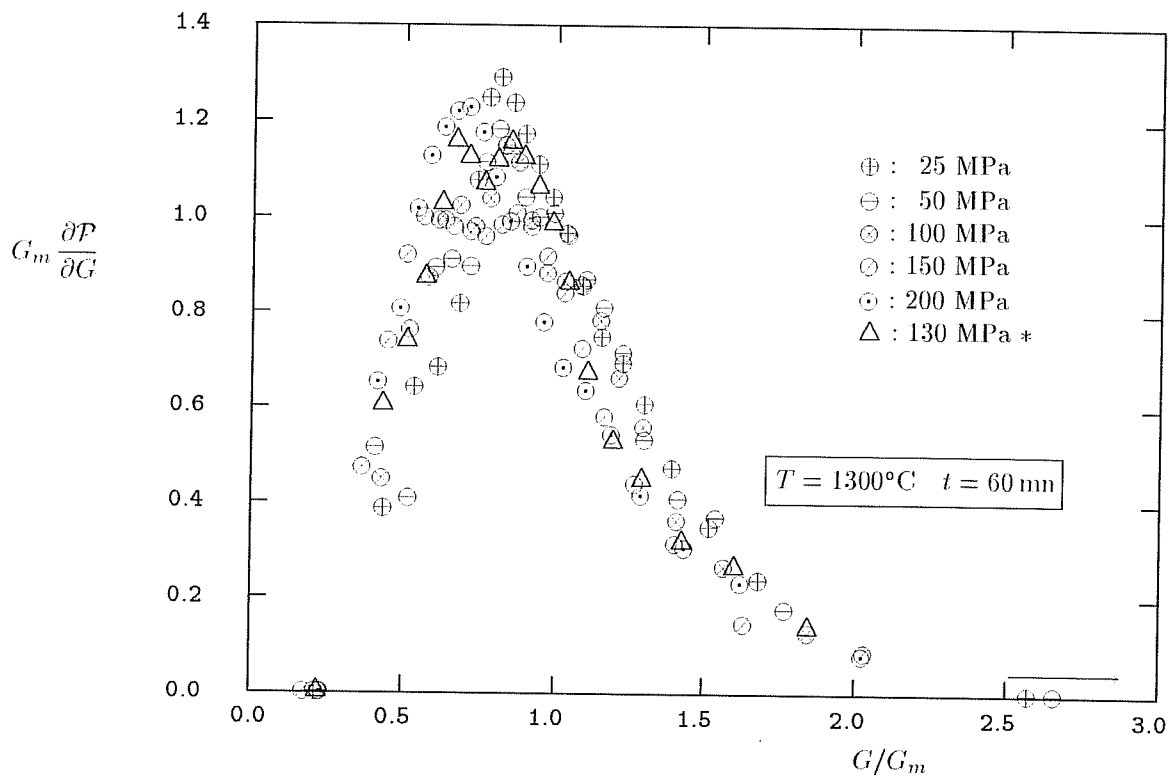


Figure 5-16

Fonctions de répartition normalisées après CIC : pressions variables. (*) : données obtenues sur un matériau pressé à chaud 1300°C , 130 MPa

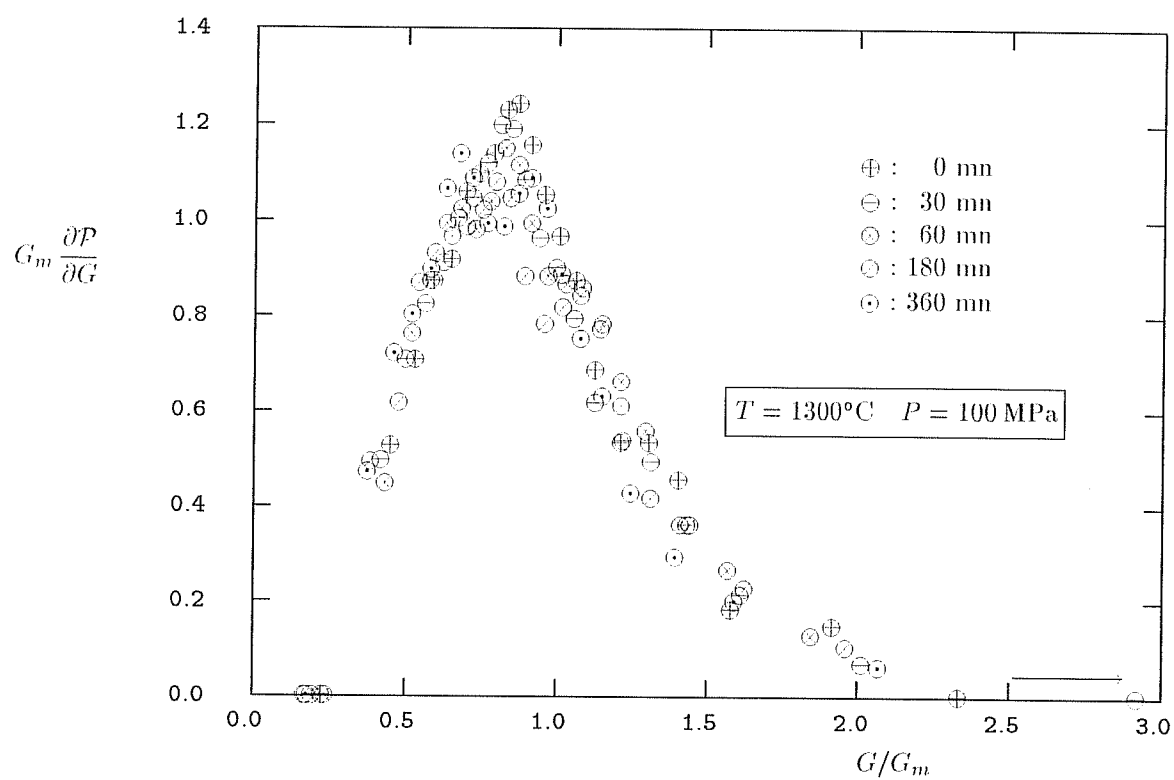


Figure 5-17

Fonctions de répartition normalisées après CIC : temps de maintien variables

6. Mélange Alumine–Zircone et Oxyde de Chrome

Nous avons étudié de façon moins complète deux autres poudres qui sont comparables à la poudre d'alumine utilisée précédemment. Il s'agit d'un mélange alumine–zircone et d'une poudre d'oxyde de chrome (Cr_2O_3).

6.1. Mélange alumine–zircone

6.1.1. Poudre initiale

Nous avons mélangé dans de l'alcool (10 heures dans un agitateur mécanique) la poudre d'alumine HR8 précédemment décrite et une poudre de zircone dont la composition établie par le fournisseur est la suivante :

Al	Ca	Fe	Mg	Na	Ni	Si	Ti	Hf
<500	<15	<40	<2	<15	<20	<30	<15	<2.5%

ppm/ $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$

Analyse chimique de la poudre de zircone UPH CRICERAM

La taille initiale des grains varie entre 0.04 et 0.5 μm ; la taille des agglomérats est de 0.2 à 1 μm . La figure 6-1 donne un exemple de la structure obtenue après densification. On constate qu'en dépit de l'agitation, des agglomérats de zircone demeurent dans la structure et que les particules n'ont pas été correctement homogénéisées. La proportion de ZrO_2 est de 15% volumique ; la densité théorique maximale du mélange est donc de 4.19 g/cm^3 (la densité de la zircone étant de 6.00 g/cm^3). La densité relative à cru, après précompaction à froid vaut 0.52 (pression 50 à 100 MPa).

6.1.2. Rhéologie

• Module d'Young et coefficient de Poisson

Nos mesures des modules d'Young des matériaux poreux sont résumées dans le tableau suivant :

densité relative	0.81	0.83 *	0.92	0.93	0.94
Module d'Young (GPa)	212	261	290	308	306

* mélange Al_2O_3 (HR8) et ZrO_2 yttrée (Y-TZP)

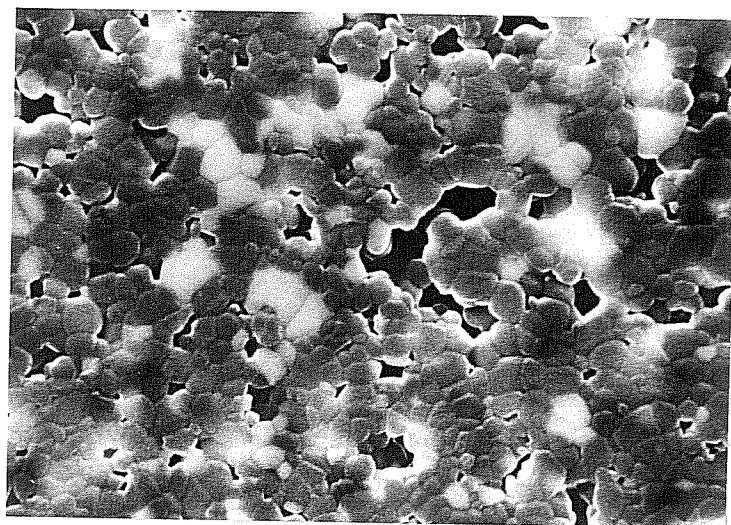
On constate que le module d'Young est plus faible que celui de l'alumine pure ; cela est dû au faible module de la zircone : $E_{\text{ZrO}_2} = 220$ GPa. Le coefficient de Poisson est à peu près constant et vaut : $\nu = 0.15$.

• Déformation des lopins poreux

De manière générale, on constate que le mélange alumine–zircone se déforme moins rapidement que l'alumine pure à température et contrainte identiques. Ces résultats sont en bon accord avec les données de MAJUMDAR *et col.* (1986). Ces auteurs ont étudié l'alumine HR8 mélangée à une poudre de zircone dopée à l'oxyde d'yttrium, et constatent que l'ajout d'une faible quantité de zircone fait chuter rapidement les vitesses de densification (*cf.* figure 6-2) ; le minimum est atteint pour 5000 ppm de ZrO_2 .

MAJUMDAR *et col.* ont envisagé plusieurs hypothèses pour expliquer la chute rapide de la vitesse de densification de l'alumine après ajout de ZrO_2 :

- (a) effet de la taille de grain : étant donné que la zircone inhibe la croissance granulaire de l'alumine et qu'une faible taille de grain favorise la densification, cette hypothèse ne peut être retenue.



1 μm

Figure 6-1

Microstructure obtenue après densification du mélange $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$. On notera la présence d'agglomérats de grains de zircone (contraste blanc). (CIC : 1300°C , 200 MPa, 1 heure).

- (b) mauvaise homogénéisation des poudres : les expériences de MAJUMDAR menées sur des mélanges peu homogènes montrent que les effets sont sensiblement les mêmes que sur des produits mieux dispersés ; la différence la plus importante se situe en début de densification lorsque les mécanismes de type réarrangement d'agglomérats, ont encore lieu. Notons que les mélanges de poudres que nous avons préparés sont relativement hétérogènes.
- (c) interaction entre la zircone et une phase intergranulaire (silice...) : la pureté des poudres exclut la présence d'une phase intergranulaire.
- (d) modification de la concentration en défauts ponctuels, par formation d'une solution solide $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

C'est cette dernière hypothèse qui doit vraisemblablement être retenue. Les défauts ponctuels (atomes en interstitiel, lacunes) dans l'alumine sans ajout de zircone sont créés par les impuretés de la poudre initiale qui sont de valence inférieure à celle de Al (Ca, Fe, Mg, Na, ...) ; le fluage de même que la conductivité électrique sont donc contrôlés par un mécanisme de type accepteur. Lors de l'ajout de la zircone (valence 4+), les défauts ponctuels créés par les impuretés initiales sont peu à peu "neutralisés" ; de sorte que la vitesse de fluage et la conductivité électrique diminuent. S'il est possible de dissoudre une quantité supérieure de zircone, ces deux propriétés croissent à nouveau à cause d'un mécanisme de type donneur (cf. figures 6-3 et 6-4). Ces effets ont été mis en évidence par TSAUR et KRÖGER sur l'alumine dopée avec Ti (valence 4+ identique à celle de Zr) (TSAUR, 1987) (KRÖGER, 1984) ; sur l'alumine dopée avec ZrO_2 , HARMER et BROOK trouvent les mêmes tendances en pressage à chaud sous 10 MPa à 1630°C (KRÖGER, 1984) (cf. figure 6-3).

La concentration dans le réseau d'alumine en Ti ou Zr, pour laquelle la conductivité et la vitesse de fluage sont minimales, est égale à la concentration des impuretés d'origine qui sont de valence 2+ †. Si la

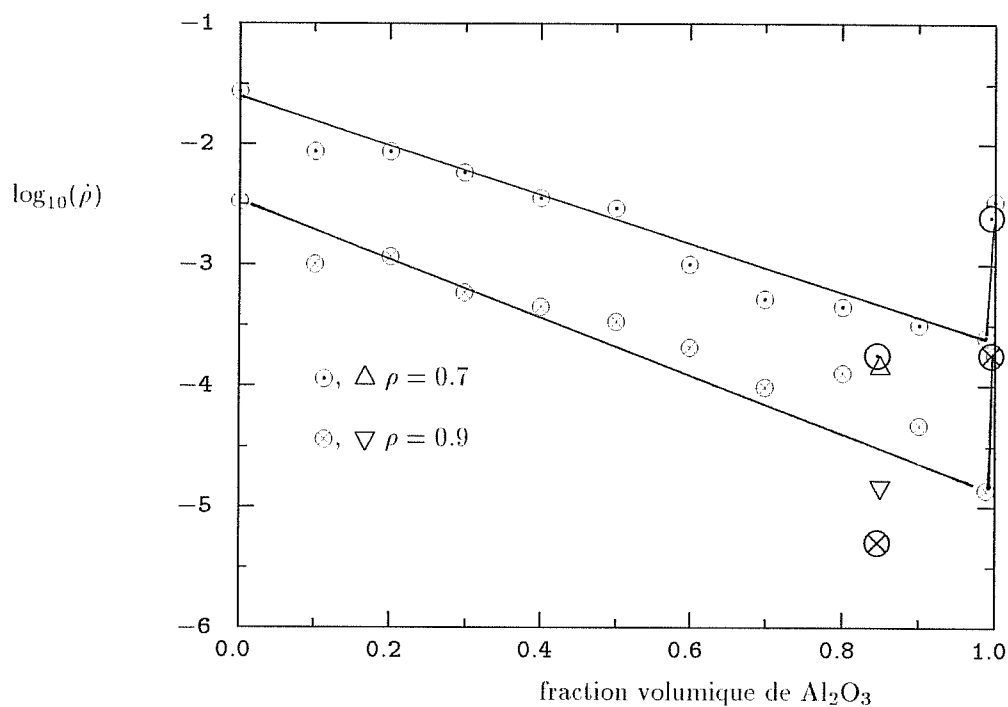
† Dans le cas où la valence de l'espèce est égale à 1+, on pourra considérer que la concentration équivalente d'ions de valence 2+ est le double de la concentration de l'espèce en question. Par exemple dans le cas de l'alumine HR8, on peut calculer une concentration équivalente initiale qui vaut :

$$C_{\text{HRS}}(2+) = 5(\text{Ca}) + 10(\text{Fe}) + 3(\text{Mg}) + 2 \times 48(\text{Na}) - 40(\text{Si}) - 3(\text{Ti}) = 71 \text{ ppm}$$

solubilité de la zircone dans l'alumine est faible (*i.e.* inférieure à la concentration en impuretés de valence 2+), on ne pourra mettre en évidence l'augmentation de la vitesse de fluage. Cela explique probablement nos résultats ; bien que la proportion volumique en zircone soit égale à 15%, la matrice d'alumine est sans doute rapidement saturée en ions Zr^{4+} . Comme les expériences de BROOK et HARMER (*cf.* figure 6-3) ont été menées à plus haute température que les nôtres, on peut penser que la solubilité de Zr^{4+} dans l'alumine est alors plus élevée que dans notre cas ; ceci pourrait expliquer que ces auteurs observent une augmentation de la vitesse de densification pour les fortes teneurs en ZrO_2 . La différence existant entre le dopage avec Ti et le dopage avec Zr pour des températures voisines de 1400°C (données de TSAUR et KRÖGER comparées à celles de MAJUMDAR *et col.* et aux nôtres), pourrait s'expliquer par le fait que l'ion Ti^{4+} possède une rayon atomique plus faible que celui de l'ion Zr^{4+} (0.68Å contre 0.80Å, alors que celui de Al^{3+} est de 0.50Å) ; à température égale la solubilité de TiO_2 pourrait donc être plus élevée que celle de ZrO_2 .

Notons enfin que d'après les différents auteurs ayant travaillé sur ces types de mélanges, le transport de matière serait contrôlé par l'aluminium en interstitiel et les lacunes d'oxygène ($Al_i^{\bullet\bullet}$ et $V_O^{\bullet\bullet}$) dans le domaine de contrôle par les accepteurs et par l'oxygène en interstitiel et les lacunes d'aluminium (O_i' et V_{Al}''') dans le domaine de contrôle par les donneurs (KRÖGER, 1984) (BROOK, 1972).

Les ajouts de zircone n'ont pas toujours le même effet, puisque KELLET et LANGE (1988) trouvent expérimentalement que des ajouts de 5 à 20% en volume de zircone augmentent la vitesse de fluage du composite $Al_2O_3-ZrO_2$. Dans ce cas il s'agit d'un mélange pré-densifié en pressage à chaud, et testé en fluage compression à 1500°C. Il peut donc y avoir un effet de taille de grain (la présence de zircone permet de garder une matrice d'alumine à grains fins) ; en outre la température est plus élevée que lors de nos essais et ceux de MAJUMDAR *et col.*

**Figure 6-2**

Vitesse de densification en pressage à chaud du mélange $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ pour deux densités (0.7 et 0.9) en fonction de la teneur en alumine : $T = 1350^\circ\text{C}$, $\sigma_{zz} = 20 \text{ MPa}$ (d'après MAJUMDAR *et col.* (1986)). Les symboles \odot et \otimes correspondent aux vitesses de densification calculées à partir de nos données expérimentales (Al_2O_3 pure et mélange $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$) ; les symboles Δ et ∇ correspondent aux résultats expérimentaux obtenus sur le mélange $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ yttrée.

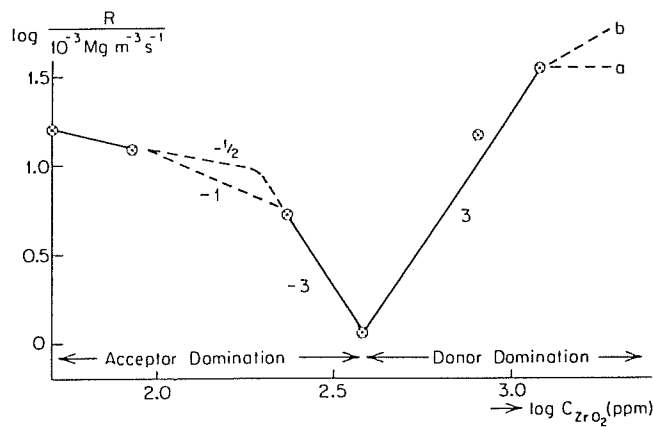


Figure 6-3

Vitesse de densification pour $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Zr}$ durant le pressage à chaud (10 MPa, 1630°C) (KRÖGER, 1984), en fonction de la teneur en zircon.

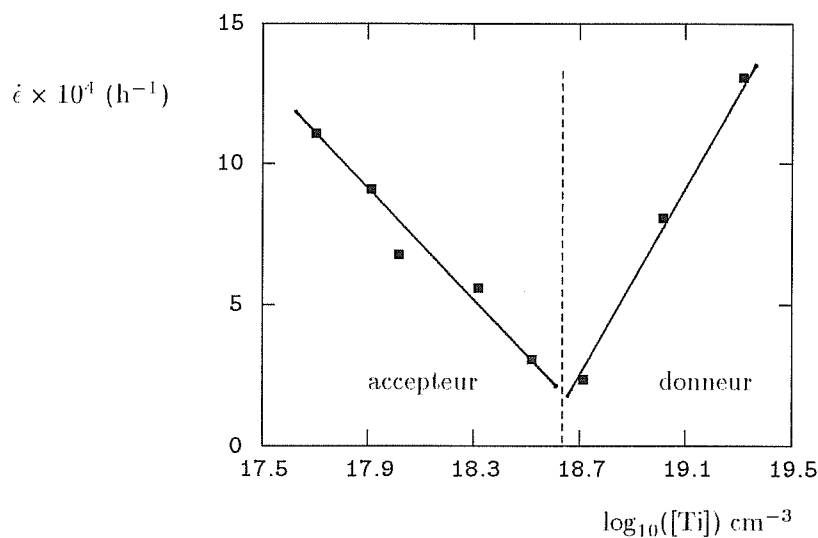


Figure 6-4

Vitesse de fluage de Al_2O_3 dense en fonction du dopage en Titane. $T = 1450^\circ\text{C}$, $\sigma = 30 \text{ MPa}$, $G = 20 \mu\text{m}$, $p_{\text{O}_2} = 10^{-4} \text{ Pa}$ (d'après TSAUR et KRÖGER (1987)). La concentration $[\text{Ti}^{4+}]$, pour laquelle ϵ est minimale, est égale à la concentration des impuretés d'origine contenues dans la poudre d'alumine (80 ppm) et qui sont de valence 2+ (Ca, Mg, Fe, ...).

Sur le mélange alumine-zircone, nous n'avons mené que des essais de pressage à chaud ; il n'est donc pas possible de déterminer les fonctions c et f du modèle de GREEN. Nous avons supposé que l'alumine, qui forme un réseau continu dans le matériau, contrôle la déformation de l'ensemble. Nous considérons donc que les fonctions c et f , déterminées sur Al_2O_3 pure, sont applicables au cas du mélange alumine-zircone, et que le mécanisme contrôlant le fluage du mélange est du même type que pour l'alumine : diffusion de Al^{3+} au joints de grain limitée par les réactions d'interface. Il est alors licite de supposer que les énergies d'activation des deux phénomènes sont les mêmes que celles déterminées sur Al_2O_3 . En outre, nous avons supposé que la taille de grain de la matrice d'alumine est constante et égale à $0.35 \mu\text{m}$. On verra par la suite que cette hypothèse est justifiée pour des températures voisines de 1300°C . Les coefficients de la loi de fluage sont alors les suivants :

Q_{RI}	=	495	kJ.mol^{-1}
Q_{diff}	=	419	kJ.mol^{-1}
A_{RI}	=	1.41	$\text{s}^{-1}.\text{MPa}^{-2}.\text{m}$
A_{diff}	=	$1.50 \cdot 10^{-9}$	$\text{s}^{-1}.\text{MPa}^{-1}.\text{m}^3.\text{K}$
avec $G = 0.35 \mu\text{m}$			

Tableau 6-1

Coefficients de la loi de fluage du mélange $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

Pour les faibles densités, nous retrouvons comme pour l'alumine pure, le phénomène de réarrangement des agglomérats lors de la densification effectuée avec l'application d'une contrainte externe. Le traitement est alors identique au cas de l'alumine ; le paramètre C , introduit auparavant pour rendre compte des effets de réarrangement, vaut alors :

$$C = 87.54(0.81 - \rho)^{1.02} \exp(-1.57\rho) \quad (6-1)$$

On retrouve bien, lors du dépouillement des expériences de pressage à chaud, le changement de pente dans le plan $\rho - \dot{\epsilon}_{zz}$, qui est caractéristique du passage du mécanisme de réarrangement au mécanisme de déformation de la matrice (cf. figure 6-7).

Lors de l'interprétation des expériences de pressage à chaud et de CIC, nous avons supposé qu'il n'y avait pas de déformation plastique des grains d'alumine ; les expériences menées sur le mélange $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, viennent conforter cette hypothèse. On constate expérimentalement en pressage à chaud, qu'à contrainte appliquée égale, la densification du mélange $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ débute à une température plus élevée d'environ 150°C que lors d'un essai sur l'alumine pure. Ceci semble bien montrer que les phénomènes physiques qui régissent le réarrangement et la déformation de la matrice sont les mêmes et qu'il s'agit de processus de diffusion éventuellement contrôlés par les réactions d'interface.

• Pression de frittage

Les pressions de frittage ont été obtenues de la même façon que sur l'alumine ; on constate toutefois qu'elles sont plus élevées d'un facteur 3 à 4 (cf. figure 6-8). A 1200°C , aucun frittage notable des pièces n'a pu être observé. Ce résultat est en bon accord avec nos résultats de pressage à chaud (décalage de 100 à 150°C dans les températures de frittage par rapport à l'alumine) et les résultats de frittage de MAJUMDAR *et col.* (1986), de LANGE *et col.* (1988) ; par contre MIN et KIM (1988) trouvent que l'ajout de zircone favorise le frittage (il s'agit ici d'alumine dopée MgO).

• Carte de déformation

La figure 6-5 représente la carte de déformation dans le plan $\sigma_{eq} - G$. On constate que dans la zone représentative du domaine expérimental, la déformation est contrôlée principalement par les réactions d'interface. Un des mécanismes proposé par ARZT *et col.* (1983b) pour expliquer la limitation de la

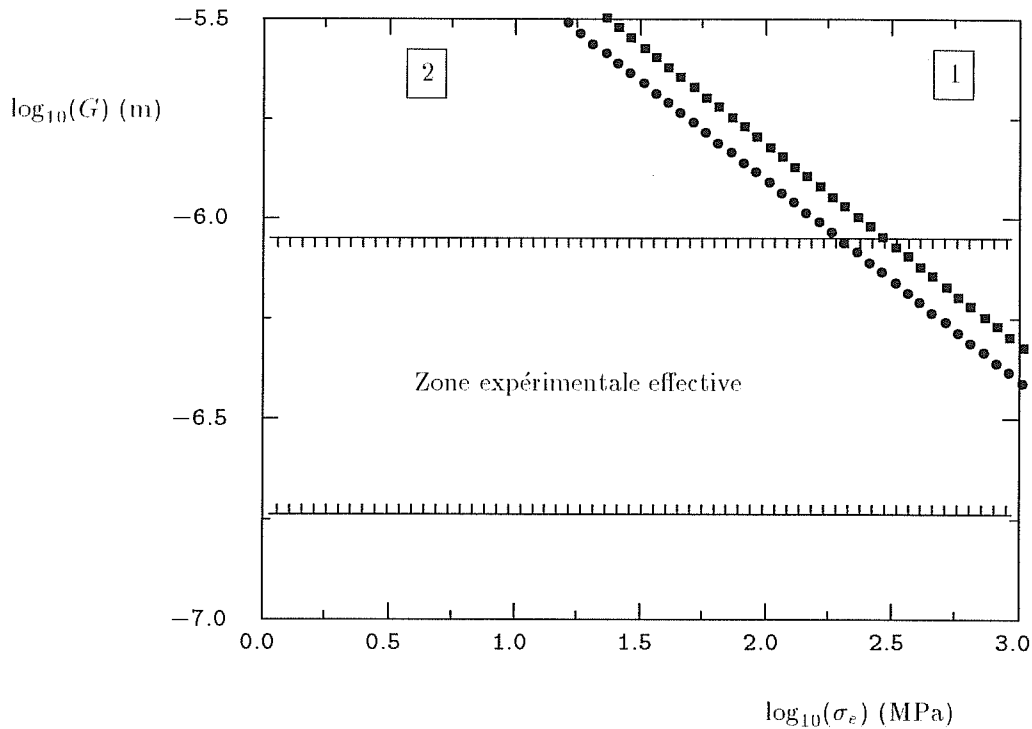


Figure 6-5

Carte de déformation du mélange $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$: les courbes d'équation $\dot{\epsilon}_{diff} = \dot{\epsilon}_{RI}$ sont représentées à 1300°C par (■) et à 1400°C par (●). On constate que le domaine expérimental se trouve dans la zone où la déformation est contrôlée par les réactions d'interface. ([1] : zone où la déformation est contrôlée par la diffusion ; [2] : zone où la déformation est contrôlée par les réactions d'interface)

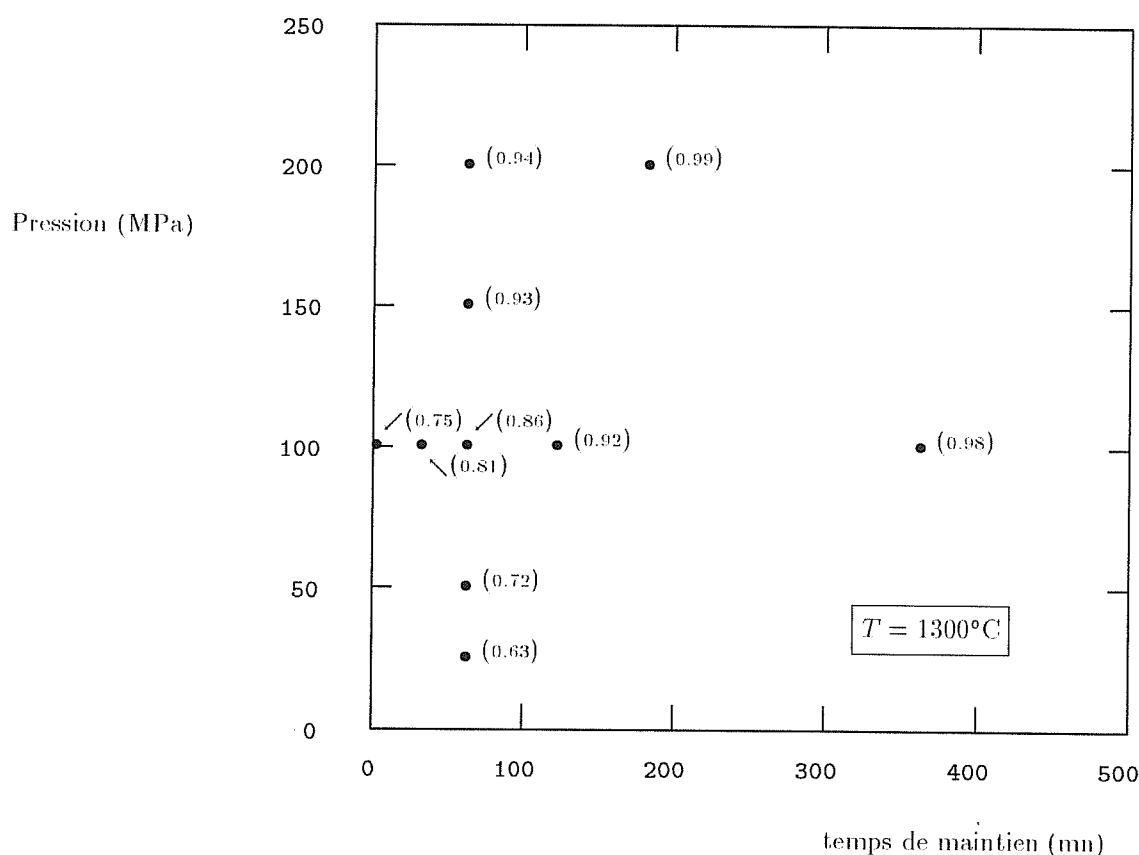
mobilité des dislocations des joints de grain, est le piégeage par les impuretés en solution. La vitesse de déformation vaut alors (cas du contrôle total par l'interface) :

$$\dot{\epsilon}_{RI} = \text{Constante} \frac{\sigma^2 D_s}{C_0 T G} \quad (6-2)$$

soit $A_{RI} = \text{Constante} \frac{D_s}{C_0 T}$

où D_s est le coefficient de diffusion des solutés et C_0 leur concentration moyenne. La diminution de $\dot{\epsilon}_{RI}$ peut donc s'interpréter, soit par une augmentation de la concentration en soluté (facteur 100), soit par une réduction de la diffusivité du soluté. Compte tenu de la faible solubilité de la zircone dans l'alumine, la première hypothèse ne semble pas pouvoir être retenue. La seconde, par contre, peut s'interpréter par les mécanismes mis en évidence par KRÖGER. L'étude de KRÖGER a porté sur des aluminas ayant une taille de grain de $20 \mu\text{m}$; le contrôle par les réactions d'interface ne pouvait donc pas être mis en évidence. En tout état de cause, l'effet de l'ajout de zircone dans l'alumine utilisée pour cette étude, a avant tout un effet important sur les mécanismes de contrôle par les réactions d'interface, et un effet plus faible sur la diffusion.

Un autre mécanisme proposé par ARZT *et col.* est le durcissement par des particules se trouvant aux joints de grain. Mais comme on a pu le voir auparavant, les particules de zircone ne sont pas réparties de façon homogène au niveau des joints de grain. En outre, sur l'alumine pure, aucun précipité n'a pu être observé dans les joints de grain, en microscopie électronique en transmission.

**Figure 6-6**

Densification du mélange $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ en CIP à 1300°C . Les valeurs entre parenthèses indiquent les densités relatives (ρ) obtenues. La vitesse de montée est de $20^\circ\text{C}/\text{mn}$

• Densification en CIP

Les résultats obtenus en CIP à 1300°C avec encapsulation dans des conteneurs en acier 304L sont résumés sur la figure 6-6. La densification est plus lente que dans le cas de Al_2O_3 . A 1400°C (conteneurs en fer pur) tous les essais ($30 < t(\text{mn}) < 180$, $50 < P(\text{MPa}) < 200$) ont permis d'obtenir des produits ayant une densité relative très proche de 1.

• Remarque

Etant donné que MAJUMDAR *et col.* ont réalisé leurs essais avec une poudre de zircone dopée à l'oxyde d'yttrium, nous avons également utilisé un mélange alumine-zircone yttrée (Y-TZP, 3.5% Y_2O_3). Les mêmes tendances ainsi que les mêmes cinétiques de densification, qu'avec la zircone non-yttrée (UPII) ont été observées. Comme précédemment on conserve les fonctions c et f obtenues sur Al_2O_3 pure et on suppose que la taille de grain est constante. La loi de fluage est alors donnée par :

Q_{RI}	=	495	kJ.mol^{-1}
Q_{diff}	=	419	kJ.mol^{-1}
A_{RI}	=	4.11	$\text{s}^{-1}.\text{MPa}^{-2}.\text{m}$
A_{diff}	=	$4.0 \cdot 10^{-9}$	$\text{s}^{-1}.\text{MPa}^{-1}.\text{m}^3.\text{K}$
avec $G = 0.35 \mu\text{m}$			
avec $C = 3.32(0.81 - \rho)^{1.02} \exp(-1.57\rho)$			

Tableau 6-2Coefficients de la loi de fluage du mélange $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ yttrée

On peut faire les mêmes remarques que précédemment en ce qui concerne les réactions d'interface : à faibles contraintes elles contrôlent totalement la déformation. Nous avons dû introduire une fonction C différente de celle utilisée pour le mélange $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ non yttrée ; toutefois compte tenu du faible nombre d'expériences réalisées (3 pressages à chaud), il est difficile d'interpréter ces différences.

6.1.3. Croissance granulaire

Nous n'avons réalisé que très peu d'analyses de microstructure sur le mélange $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$. De manière générale, on constate que la croissance granulaire est fortement inhibée par la présence de zircone, ce qui est en bon accord avec la littérature (HORI, 1985) (LANGE, 1988) (LANGE, 1984). On constate toutefois que les joints de grain de l'alumine sont en général libres de grains de zircone (figure 6-1) qui ont en moyenne une taille comparable à celle des grains d'alumine. Le mécanisme contrôlant la croissance ne semble donc pas être le dragage de particules par les joints de grain ; il pourrait s'agir d'un ralentissement de la diffusion à travers les joints, ayant la même origine que la diminution des vitesses de déformation. Sur les matériaux densifiés en CIC, nous avons obtenu les résultats suivants :

$T (^{\circ}\text{C})$	$P (\text{MPa})$	$G_{\text{Al}_2\text{O}_3} (\mu\text{m})$	$G_{\text{ZrO}_2} (\mu\text{m})$
1300	150	0.32	0.30
1300	200	0.34	0.34
1400	50	0.84	0.47
1400	200	0.96	0.41

* temps de maintien : 1 heure

On constate donc qu'à 1300°C , la croissance granulaire est très faible. La différence entre les deux échantillons densifiés à 1400°C pourrait peut-être s'expliquer par un effet d'activation de la croissance granulaire par la déformation ; toutefois la plus grande partie de la croissance est due à un phénomène de croissance normale. Nous n'avons pas, par ailleurs, observé de croissance anormale.

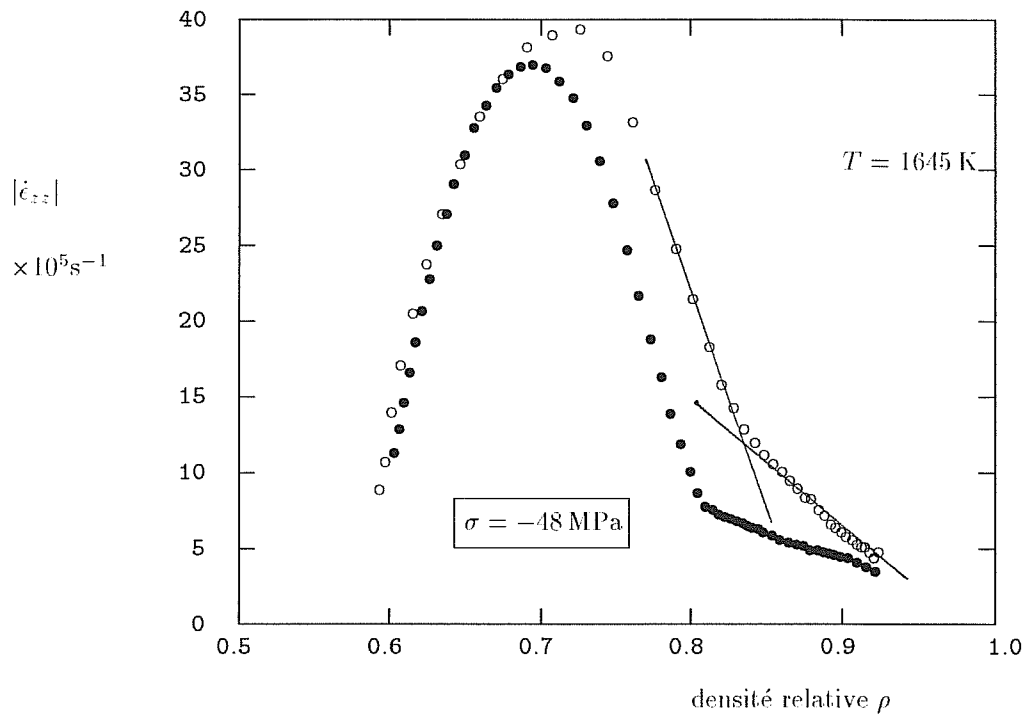


Figure 6-7

Vitesse de déformation axiale en fonction de la densité relative durant un essai de pressage à chaud ($\text{Al}_2\text{O}_3 + 15\% \text{ vol. ZrO}_2$) : (•) courbe simulée par le modèle, (o) courbe expérimentale.

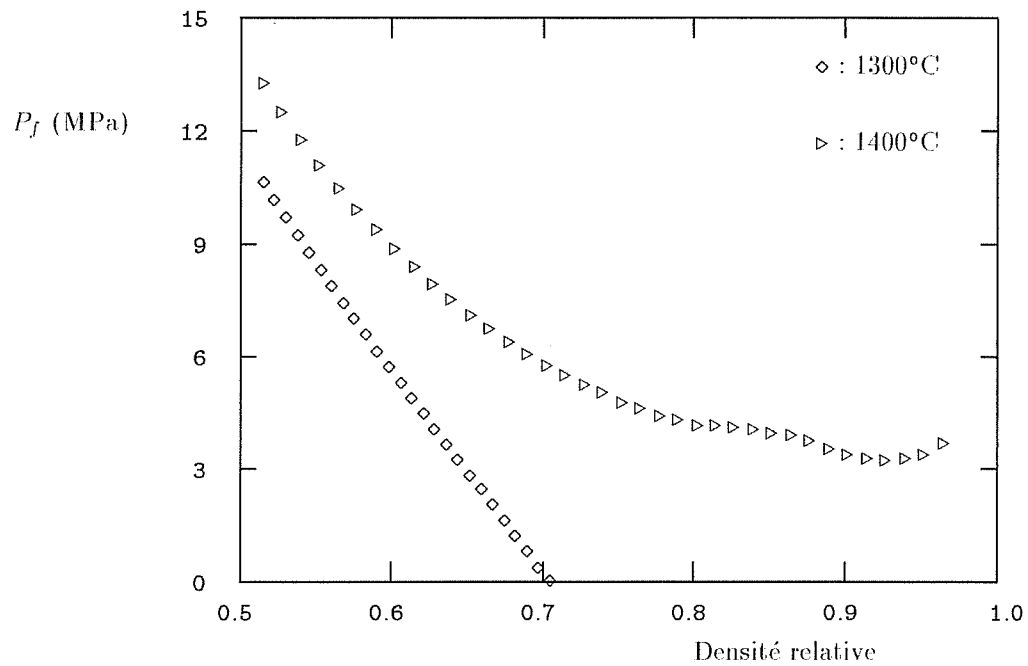


Figure 6-8

Pression de frittage ($\text{Al}_2\text{O}_3 + 15\% \text{ vol. ZrO}_2$)

6.2. Oxyde de Chrome (Cr_2O_3)

L'oxyde de chrome (Cr_2O_3) a la même structure cristalline que l'alumine (phase α). Il peut donc être intéressant de comparer le comportement des deux produits lors de la densification. Toutefois Cr_2O_3 est plus difficile à densifier en frittage naturel, car il se volatilise en présence d'oxygène ; une densité proche de la densité théorique peut être obtenue à 1600°C sous une pression d'oxygène de 10^{-7} Pa (OWNBY, 1972). On peut également utiliser le pressage à chaud en atmosphère contrôlée (GRAHAM, 1971) (HAGEL, 1961).

6.2.1. Poudre initiale

Une poudre de très haute pureté a été utilisée pour cette étude (99.999%). L'analyse chimique donnée par le fournisseur (JOHNSON MATTHEY Co.) est la suivante :

Ni	Mg	Al	Cu	Fe	Mn	Si
2	1	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1

ppm/ Cr_2O_3

Analyse chimique de la poudre d'oxyde de chrome

La taille des grains est submicronique, mais il existe des agglomérats dont la taille est voisine de $80\mu\text{m}$. La densité maximale théorique est de 5.27 g/cm^3 et la densité relative à cru après pressage (50 à 100 MPa) est de 50%.

6.2.2. Densification en pressage à chaud

Le but de cette étude étant avant tout, la réalisation de pièces en oxyde de chrome dense pour l'étude de la diffusion, il convenait de produire des échantillons ayant une taille de grain assez importante ($\simeq 30\mu\text{m}$). Nous avons donc réalisé des expériences de pressage à chaud à température relativement haute (palier de 30 à 45mn à 1450°C), la vitesse de chauffage étant rapide ($20^\circ\text{C}/\text{mn}$). Pour ces conditions expérimentales, la densité théorique est obtenue à 1380°C . La figure 6-10 donne un exemple de la variation de la densité en fonction de la température. On constate l'existence de deux zones très distinctes. Pour une température voisine de 1200°C , la vitesse de déformation augmente rapidement, alors qu'elle reste à peu près constante pour des températures variant entre 800 et 1200°C . La densité théorique est obtenue avant que la température atteigne sa valeur de palier (1450°C). Ces résultats peuvent être vraisemblablement expliqués par la présence des deux mécanismes de déformation que nous avons déjà mis en évidence sur l'alumine (chapitre 5.). Pour $T < 1200^\circ\text{C}$, la déformation est contrôlée par le réarrangement, au delà elle est contrôlée par le fluage de la matrice. Contrairement à nos expériences sur l'alumine, nous ne mettons pas en évidence de densité au delà de laquelle le réarrangement n'a plus lieu, car la température de palier est trop élevée.

Les échantillons obtenus sont denses et réagissent très peu avec la matrice en graphite (légère couche superficielle où l'on peut éventuellement trouver du chrome réduit).

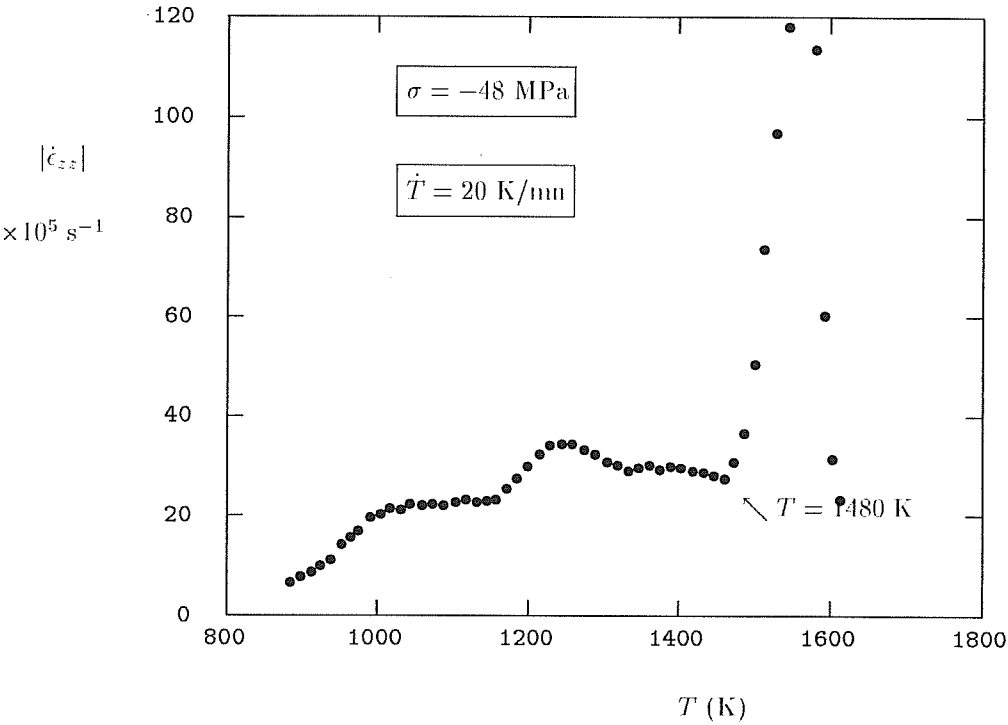


Figure 6-9

Pressage à chaud de Cr_2O_3 à vitesse de chauffage constante : vitesse de déformation en fonction de la température. La densité théorique est atteinte avant le début du palier en température (1450°C)

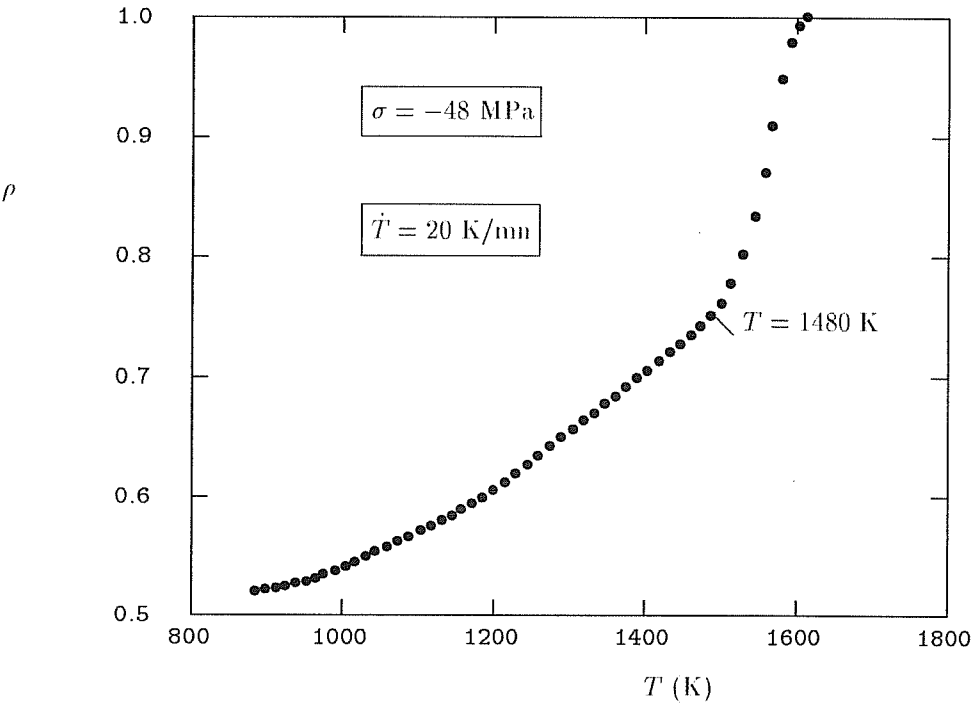


Figure 6-10

Pressage à chaud de Cr_2O_3 à vitesse de chauffage constante : densité relative en fonction de la température. La densité théorique est atteinte avant le début du palier en température (1450°C)

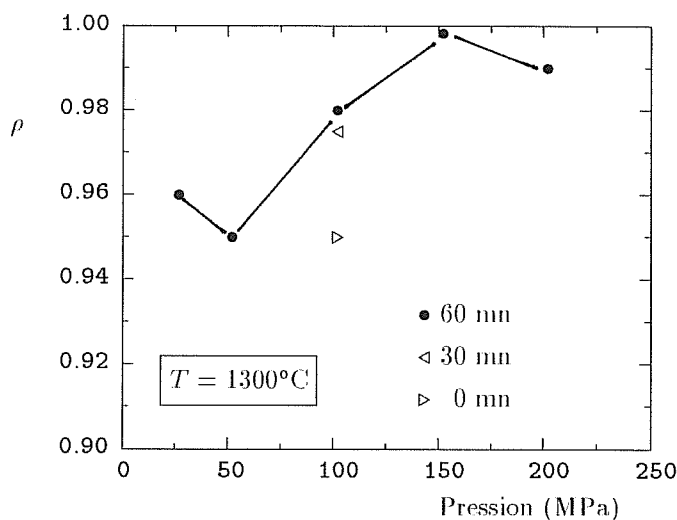


Figure 6-11

Densité relative en fonction de la pression appliquée (CIC) : 1300°C

6.2.3. Densification en CIC

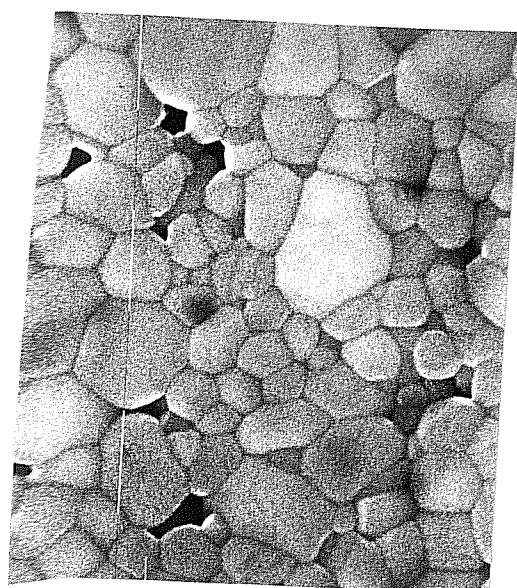
La figure 6-11 donne les densités obtenues en CIC à 1300°C. La densité finale la plus élevée est atteinte pour une pression de 150 MPa et un maintien de 60 minutes. Pour une pression de 200 MPa, la densité finale est plus faible, ce qui est expliqué par la croissance anormale des grains (*cf.* chapitre 4.). Un traitement de post-CIC sans encapsulation à 1400°C sous 150 MPa durant 60 minutes, permet d'obtenir des produits dont la densité est très proche de la densité maximale théorique.

Les produits densifiés à 1400°C, ont été fortement contaminés par le fer constituant l'enveloppe d'encapsulation.

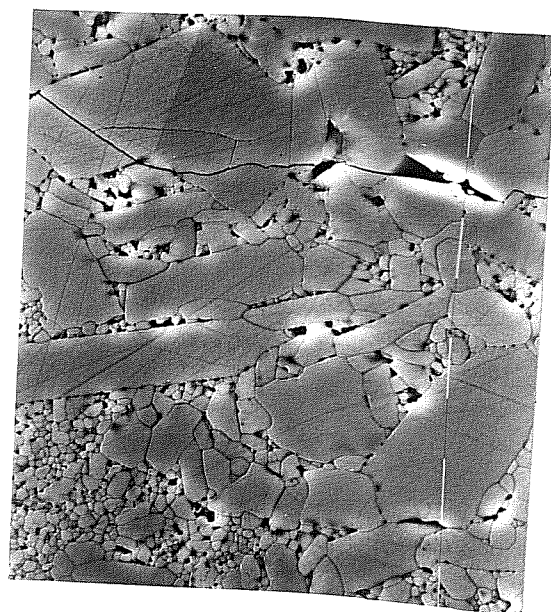
6.2.4. Croissance granulaire

L'observation des microstructures après CIC (1300°C) montre que pour une pression de 100 MPa la microstructure reste fine et équiaxe ; par contre sous 200 MPa il apparait une forte croissance anormale caractérisée par de gros grains très allongés entourés par des grains de taille inférieure à 1 μm (*cf.* figure 6-12). Ce phénomène est tout à fait analogue à ce que nous avons observé sur l'alumine, mais il est ici encore plus important.

Les échantillons densifiés en pressage à chaud, ont une taille de grain homogène mais beaucoup plus grande que celle qui a été obtenue en CIC (10 à 15 μm). Le principal mécanisme de croissance est vraisemblablement la croissance normale durant le maintien à 1450°C (figure 6-13).



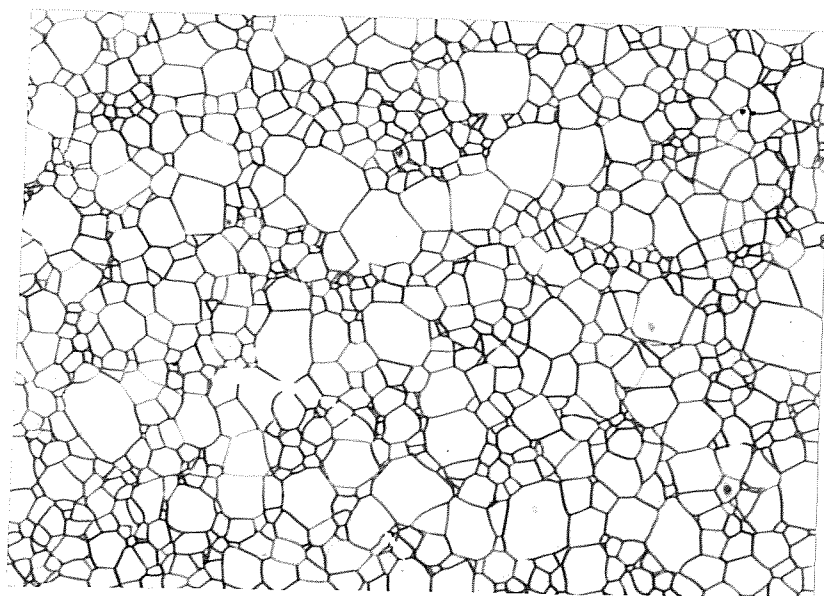
(a) 1 μm



(b) 30 μm

Figure 6-12

Microstructures obtenues en CIC (1 heure, 1300°C) sur Cr_2O_3 : (a) 100 MPa, (b) 200 MPa.



60 μm

Figure 6-13

Microstructure obtenue en pressage à chaud (palier à 1450°C durant 45 mn)

6.3. Comparaison avec l'alumine

Fluage : Il apparaît que le fluage de l'alumine et du mélange $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ est contrôlé par les mêmes mécanismes physiques : diffusion au joint de grain éventuellement ralenti par les réactions d'interface. De manière générale le mélange $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ se déforme moins rapidement que l'alumine pure ; ceci est vraisemblablement dû à une diminution des concentrations en défauts ponctuels causée par l'ajout de zircon. L'effet de la zirconne semble principalement ralentir les cinétiques des réactions d'interface, de sorte que celles-ci contrôlent presque totalement la déformation. Le coefficient A_{diff} qui est calculé (cf. annexe 3) est donc par conséquent très imprécis. De manière générale, compte tenu des hypothèses faites sur le comportement du mélange $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (mêmes fonctions c et f que l'alumine, mêmes énergies d'activation, pas de croissance granulaire...), l'ajustement entre le modèle et les expériences est moins bon que pour l'alumine.

Comportement du matériau poreux : Sur les trois poudres étudiées (Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, Cr_2O_3), les mécanismes de réarrangement des agglomérats de grains de poudre semblent opérer aux faibles densités : $\rho < 0.80$. Nous discutons des différentes valeurs du paramètre C (équation (5 - 2)) au chapitre 9.

Croissance granulaire : Nous avons montré dans le cas de Al_2O_3 qu'il existe un couplage entre déformation et croissance granulaire. Il est intéressant de noter que sur l'oxyde de chrome nous avons pu également observer une croissance granulaire accélérée lors de la déformation ; cette accélération peut aller jusqu'à provoquer la croissance anormale des grains. Il serait par ailleurs particulièrement intéressant de disposer de données concernant différentes poudres d'alumine à grains fins. Dans le cas du mélange $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ nous n'avons pas pu mettre en évidence de croissance anormale ; compte tenu du petit nombre de mesures effectuées, nous ne pouvons pas affirmer qu'il existe dans ce matériau une croissance granulaire accélérée. Toutefois d'après les résultats de KELLETT et LANGE (1988), celle-ci est probable.

7. Diborure de Titane

Le diborure de titane (TiB_2) est une céramique hautement réfractaire ($T_f = 3225^\circ\text{C}$) dont les propriétés les plus intéressantes sont la résistance à la corrosion par les métaux liquides (DORWARD, 1985) et une conductivité électrique comparable à celle des métaux (McLEOD, 1984). TiB_2 pourrait par exemple remplacer les électrodes de graphite utilisées lors de l'électrolyse de l'aluminium. Cette céramique demeure cependant difficile à densifier par les procédés conventionnels. TiB_2 peut être presque totalement densifié en frittage naturel pour des températures variant entre 1900°C et 2500°C (BAUMGARTNER, 1984) (PASTOR, 1969). Toutefois de telles températures restent difficiles à obtenir et contrôler, en particulier sur des pièces de grandes dimensions. Une autre méthode consiste à utiliser des ajouts de frittage tels que Ni, Cr ou Co (WATANABE, 1982) (BECHER, 1986) ; dans ce cas on amoindrit la pureté chimique du produit et éventuellement ses propriétés mécaniques. Enfin on peut utiliser le pressage à chaud (CLOUGERTY, 1966) ; mais dans ce cas on n'obtient que des pièces de petites dimensions et de formes très simples (cylindres...). La compaction isostatique à chaud offre la possibilité de réaliser des pièces de grandes dimensions sans ajouts de frittage à des températures voisines de 1600°C ; enfin, compte tenu de la grande dureté de TiB_2 et des difficultés que l'on peut rencontrer lors de son usinage, la fabrication de pièces "aux cotes" est un avantage supplémentaire de la CIC. L'objet de ce chapitre est de décrire la procédure d'encapsulation utilisée pour la réalisation de lopins denses en TiB_2 , de montrer que le produit obtenu par CIC a des propriétés mécaniques comparables à celles mentionnées dans la littérature pour des produits frittés ou pressés à chaud ; enfin nous étudions la rhéologie des compacts poreux de TiB_2 .

7.1. Technique d'encapsulation

Des conteneurs en titane pur ont été utilisés pour densifier le diborure de titane : épaisseur 1 mm, diamètre 40 mm, hauteur 60 mm. Le point de fusion du titane est de 1668°C ; toutefois il existe un eutectique dans le diagramme de phases Ti-B à 1558°C pour 7% atomique de bore (cf. figure 7-1). Il convient donc d'éviter tout contact entre la poudre et le conteneur en utilisant du papier graphite et de la poudre de graphite en aérosol. Notons qu'une petite quantité de poudre résiduelle se trouvant au contact du métal suffit pour produire une réaction et pour fragiliser le conteneur. C'est pourquoi nous avons choisi une vitesse de chauffage de l'enceinte de CIC rapide, afin de fermer le plus vite possible la porosité : $\dot{T} = 20^\circ\text{C}/\text{mm}$. Les analyses par diffraction de rayons X montrent qu'en cas de réaction, il se forme un mélange fragile de TiB_2 et TiB. A 1650°C , il existe un eutectique titane—carbone ; les essais de CIC sont réalisés à 1600°C , mais compte tenu de l'imprécision des mesures de températures dans l'enceinte (vieillesse des thermocouples...) et des impuretés contenues dans le titane, nous avons souvent observé une fusion partielle du conteneur après le cycle de CIC (cf. figure 7-2).

La poudre peut être soit précompactée à froid sous une pression hydrostatique (200 MPa) puis usinée pour l'adapter au conteneur, soit directement précompactée dans le conteneur ; les deux techniques ont été utilisées. La densité relative à cru du compact varie entre 0.58 et 0.60. Le conteneur est ensuite dégazé à 600°C , soudé et fermé. La poudre est ensuite compactée sous 200 MPa, à 1600°C durant 1 à 2 heures.

7.2. Caractérisation des produits densifiés

- poudres : Deux poudres ont été étudiées (A et B) ; l'analyse chimique établie par le fournisseur (HERMANN C. STARCK BERLIN) est donnée par le tableau suivant :

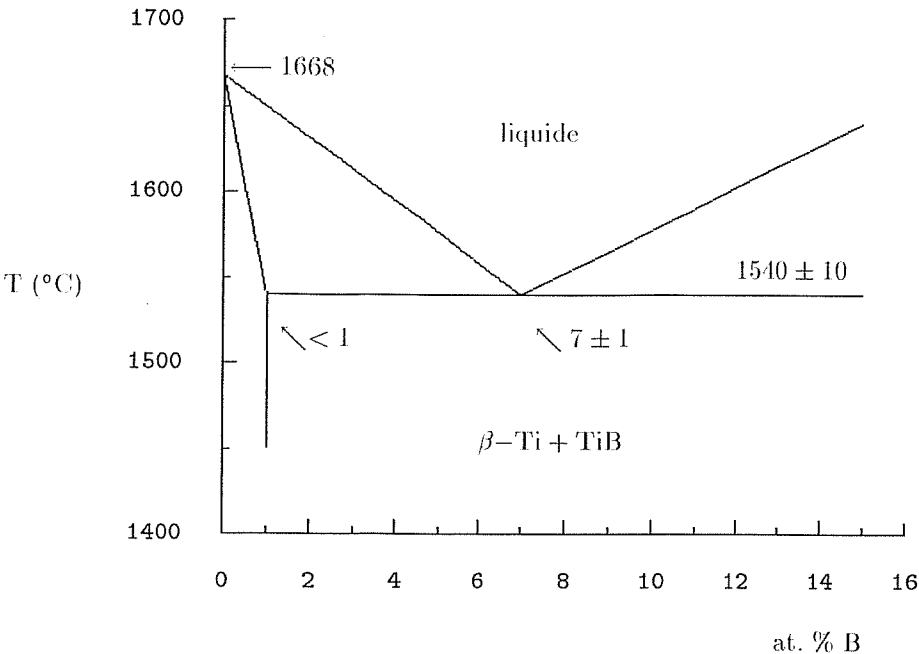


Figure 7-1
Diagramme de phase Ti—B (MOFFATT, 1978)

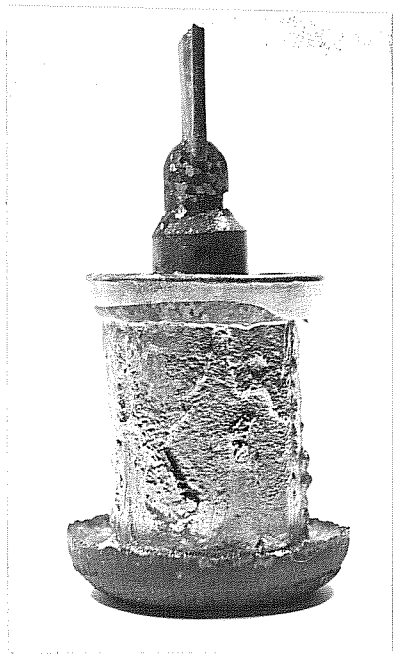


Figure 7-2
Conteneur en titane partiellement fondu après CIC

poudre	Ti	B	O	C	N	Fe
A	reste	30.7	0.58	0.15	0.05	<0.15
B	reste	30.6	0.23	0.24	0.08	<0.10

Analyse chimique des poudres de TiB_2

La taille de grain FSSS est de $1.9 \mu\text{m}$ pour la poudre A et de $4.2 \mu\text{m}$ pour la poudre B.

- densités : La densité finale des produits après CIC a été mesurée par pycnométrie à hélium. Pour une pression de 200 MPa, une température de palier de 1600°C et un temps de maintien de 1 à 2 heures, une densité relative de 99% a été mesurée (la densité théorique est égale à 4.57 g/cm^3).

- Elasticité : Le module d'Young et le coefficient de Poisson ont été mesurés par propagation d'ondes sonores. Le module d'Young est donné en fonction de la densité relative par le tableau suivant. Le coefficient de Poisson est constant et vaut 0.14.

densité relative	0.68	0.76	0.86	0.91	0.96	1.0
E (GPa)	141	227	392	495	563	589

Module d'Young E en fonction de la densité relative pour la poudre B, à température ambiante.

Les valeurs obtenues pour le module d'Young du matériau dense sont en bon accord avec les valeurs proposées dans la littérature pour le TiB_2 densifié sans ajouts, comme le montre la table suivante :

E (GPa)	ν	observations	Référence
545	0.093	fritté 2100°C	(BAUGARTNER, 1984)
578	0.097	pressé à chaud 1425°C , 32 heures, 0.1% Ni	(BECHER, 1986)
571	0.084	pressé à chaud 1600°C , 2 heures, 35 MPa	(FINCH, 1986)
530	—	fritté $\rho = 98.5\%$	(DORWARD, 1985)
569	0.150	pressé à chaud 1.4% Ni	(FERBER, 1983)

Données de la littérature sur le module d'Young et le coefficient de Poisson de TiB_2 dense

- Contrainte à rupture : Des tests en flexions trois points (vitesse de traverse 0.1 mm/mm) ont été menés entre 25°C et 1400°C en utilisant des échantillons rectangulaires ($20 \times 4 \times 2 \text{ mm}$) polis à la pâte diamant ($7 \mu\text{m}$) ; pour chaque température, 4 échantillons ont été utilisés. Les résultats sont regroupés à la figure 7-3 pour les poudres A et B. Pour les températures proches de 1400°C , une oxydation rapide des produits est observée. Le renforcement apparent observé autour de 600°C peut être expliqué par un début d'endommagement en pointe de fissure qui produit un émoussement ; le mécanisme responsable peut être soit la déformation visco-plastique, soit une micro-fissuration ; cette tendance est en bon accord avec les résultats de BAUMGARTNER et STEIGER (1984) obtenus sur du TiB_2 fritté. L'observation en microscopie à balayage indique que la rupture est principalement intergranulaire ; les microstructures restent fines et isotropes (cf. figure 7-4). On constate que la taille de grain du matériau A reste plus faible que celle du matériau B, ce qui peut expliquer sa plus grande résistance à rupture. A titre de comparaison

BAUMGARTNER et STEIGER (1984) donnent une contrainte à rupture en flexion 3-points égale à 300 MPa pour une poudre frittée à 1900°C et 280 MPa pour la même poudre frittée à 2100°C (essai à l'ambiante).

• Dureté et ténacité : La dureté et la ténacité des produits obtenus ont été mesurées par la technique du défaut contrôlé (cf. Annexe 3). La préfissuration est réalisée par indentation Vickers avec une charge de 4.2 kg. Nous avons obtenu les résultats suivants sur le matériau A :

Dureté à 20°C	$21 < H < 23$	(GPa)
K_{Ic} à 25°C	$4.9 < K_{Ic} < 5.2$	(MPa \sqrt{m})
K_{Ic} à 600°C	$6.5 < K_{Ic} < 6.8$	(MPa \sqrt{m})

L'augmentation apparente de la ténacité à 600°C est en bon accord avec nos mesures de contraintes à rupture en flexion 3-points ; bien entendu, dans ce cas l'analyse élastique qui est faite ici n'est pas valide. Les données bibliographiques relatives à la dureté et la ténacité sont les suivantes :

K_{Ic} (MPa \sqrt{m})	H (GPa)	Remarques	Référence
2.40	25.0	$\rho = 98.5\%$	(DORWARD, 1985)
4.78 ± 0.40	—	fritté 2100°C, double torsion	(BAUMGARTNER, 1984)
5.00 ± 0.30	—	fritté 2100°C, double torsion à 960°C	(BAUMGARTNER, 1984)
5.80	—	pressé à chaud 1800°C	(FERBER, 1983)
3.70	—	pressé à chaud 2000°C	(FERBER, 1983)
5.30 ± 0.40	25.9 ± 1.9	pressé à chaud 1600°C 35 MPa	(FINCH, 1986)
—	18.0	pressé à chaud 25 MPa 1700°C	(WATANABE, 1982)

Données bibliographiques concernant la ténacité et la dureté de TiB₂

Nous n'avons pas pu faire de mesures sur le matériau B, qui s'écaille lors de l'indentation Vickers. Cela est vraisemblablement dû à sa plus grande taille de grain.

• Conclusion : Le produit réalisé par CIC possède donc une densité proche de la densité théorique et des propriétés mécaniques comparables à celles données par la littérature (σ_r semble être nettement amélioré). La CIC fournit par conséquent une voie intéressante pour la production de pièces massives en TiB₂.

7.3. Rhéologie

La poudre B a été choisie pour l'étude de la rhéologie de TiB₂, en raison de sa plus faible teneur en fer, bien que ses propriétés mécaniques soient plus faibles que celles de la poudre A. Durant les tests de pressage à chaud et de forgeage, nous avons utilisé des températures variant entre 1550°C et 1650°C et des contraintes variant entre 20 et 100 MPa. Le diamètre des échantillons est de 25 mm et la hauteur se situe entre 14 et 25 mm. La charge est appliquée à la température ambiante et la température est mesurée par un thermocouple 6-30 Pt/Rh. Lors des essais de forgeage la déformation en barillet des cylindres est restée très faible.

Pour modéliser la rhéologie de la poudre, nous avons choisi d'utiliser le potentiel de GREEN (cf. chapitre 1.2.).

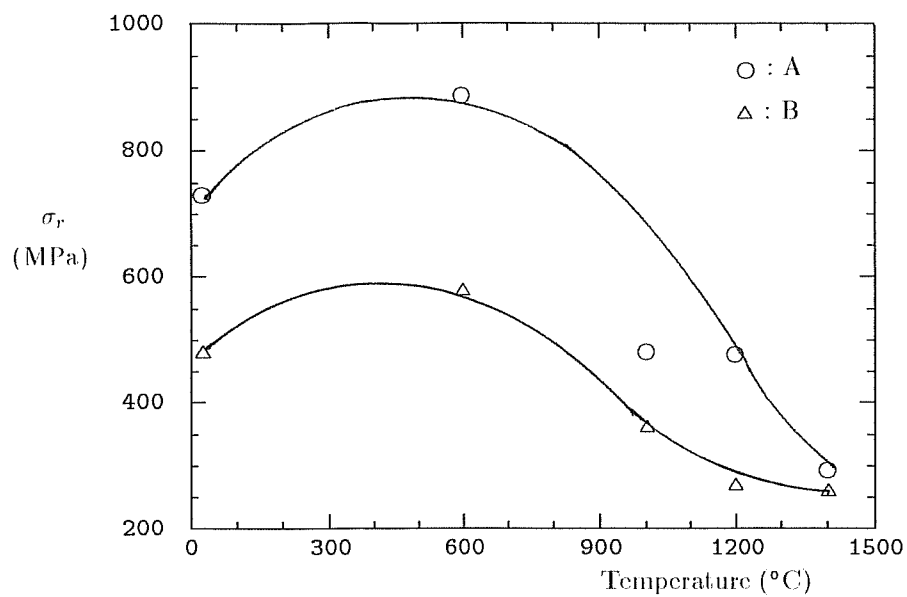
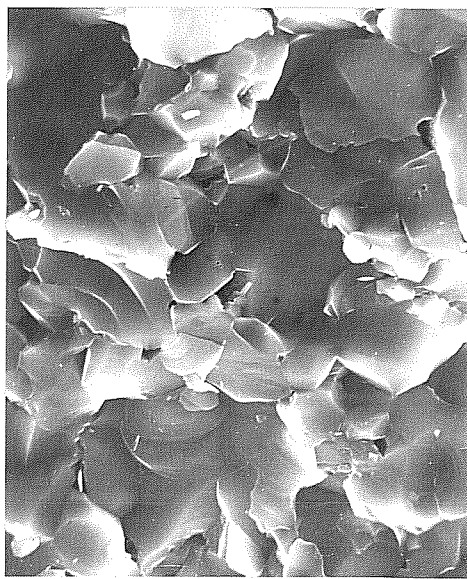


Figure 7-3

Contrainte à rupture en flexion 3-points pour les poudres A (○) et B (Δ) en fonction de la température.



15 μm
Matériau A



15 μm
Matériau B

Figure 7-4

Fractographie des matériaux A et B (TiB₂)

- Loi de fluage

Les données bibliographiques concernant le fluage et la densification de TiB_2 sont peu nombreuses. KOVAL'CHENKO (1973) rapporte une énergie d'activation de 610 kJ.mol^{-1} pour une poudre de pureté commerciale et 480 kJ.mol^{-1} pour une poudre contenant 0.1% massique de fer ; l'exposant de contrainte n est égal à 2. Les températures employées varient entre 2100 et 2400°C , et les contraintes entre 5 et 15 MPa. Le même exposant de contrainte a été mesuré pour un alliage $(\text{Ti,Cr})\text{B}_2$ micro-allié (Cu, Ni, Mn) ; l'énergie d'activation est de 240 kJ.mol^{-1} (KOVAL'CHENKO, 1979). Les résultats obtenus par FINCH *et col.* (1986) montrent que la densification complète peut être obtenue à 1600°C sous 35 MPa et un temps de maintien de 2 heures ; la taille de grain varie entre 2 et $10 \mu\text{m}$. CLOUGHERTY *et col.* (1966) ont obtenu les mêmes résultats à 1600°C en utilisant des pressions plus élevées (1500—2000 MPa) et des temps de maintien plus faibles (6—18 mn). Pour des températures plus élevées, ces auteurs observent un grossissement de grain et une dédensification.

L'ajustement par les moindres carrés entre les valeurs expérimentales et théoriques des vitesses de déformation observées en forgeage et pressage à chaud, fournit la loi de fluage suivante :

$$\dot{\epsilon}_{eq} = A \exp(-Q/RT) \sigma_{eq}^n$$

avec $\begin{cases} A = 875000 & \text{s}^{-1} \text{ MPa}^{-n} \\ Q = 480 & \text{kJ.mol}^{-1} \\ n = 1.35 \end{cases}$ (7-1)

- Fonctions de localisation de contrainte c et f

Les fonctions de localisation de contraintes c et f sont représentées à la figure 7-5 en fonction de la densité relative. On observe la décroissance rapide des deux fonctions pour les densités relatives inférieures à 75%. Comme dans le cas de l'alumine (*cf.* chapitre 5.), on peut vraisemblablement expliquer ce phénomène en invoquant deux mécanismes de déformation de la matière. Pour les faibles densités, la déformation se fait par glissement des agglomérats de grains de poudres et réorganisation à grande échelle. Pour les fortes densités, la déformation d'ensemble se fait par déformation de la matrice (*cf.* par exemple WILKINSON (1975)). Toutefois nous considérons que les deux types de déformations sont générés par les mêmes phénomènes physiques ; par conséquent nous conservons la même loi de fluage dans les deux cas. Les deux modes de déformation sont mis en évidence par la figure 7-6, sur laquelle la vitesse de déformation axiale est tracée en fonction de la densité relative durant un essai de pressage à chaud. Il apparaît un changement de pente pour $\rho = 76\%$ qui indique le passage d'un mode de déformation à un autre.

Durant les expériences de forgeage à basse température et forte contrainte, nous avons observé de la dédensification (*i.e.* $\text{Tr}(\dot{\epsilon}_{vp}) > 0$). Cela signifie qu'en compression ($\text{Tr}(\dot{\sigma}) < 0$), nous obtenons un endommagement de la matière. Ce phénomène ne peut pas être modélisé par le potentiel de GREEN, puisque pour $\text{Tr}(\dot{\sigma}) < 0$, on obtient $\text{Tr}(\dot{\epsilon}_{vp}) < 0$ d'après l'équation (1-20). Il conviendrait d'utiliser un potentiel visco-plastique prenant en compte l'endommagement durant le fluage, comme par exemple le potentiel de ROUSSELIER (*cf.* chapitre 1.3.2.). Toutefois ce dommage est peu susceptible d'apparaître durant la CIC même si le conteneur peut générer des contraintes de cisaillement. Ainsi dans les cas pour lesquels nous avons observé une forte dédensification, nous avons préféré ne pas tenir compte de l'essai lors l'ajustement des paramètres rhéologiques par la procédure de minimisation. Le tableau 7-1 indique les cas d'endommagement observés durant le forgeage.

	ρ_i	ρ_f	T (°C)	$ \sigma $ (MPa)	ϵ_{zz}
1	0.675	0.607	1557	19-28	0.27
2	0.763	0.777	1567	17-21	0.20
3	0.798	0.807	1587	14-25	0.13
4	0.859	0.832	1604	37-62	0.09
5	0.888	0.869	1639	22-56	0.14
6	0.960	0.939	1652	46-62	0.11

Tableau 7-1

Domage observé durant les tests de forgeage : ρ_i est la densité relative initiale, ρ_f la densité finale, T la température de palier, σ_{zz} la contrainte appliquée et $\Delta\epsilon_{zz}$ la déformation totale observée.

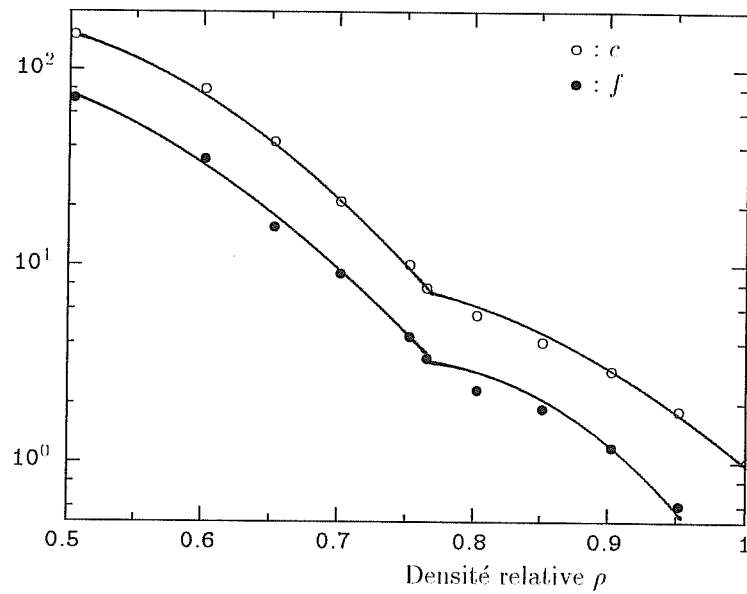


Figure 7-5

Fonctions de concentration de contrainte c (○) et f (●) du modèle de GREEN pour TiB_2 . On remarquera le changement de pente pour $\rho = 75\%$.

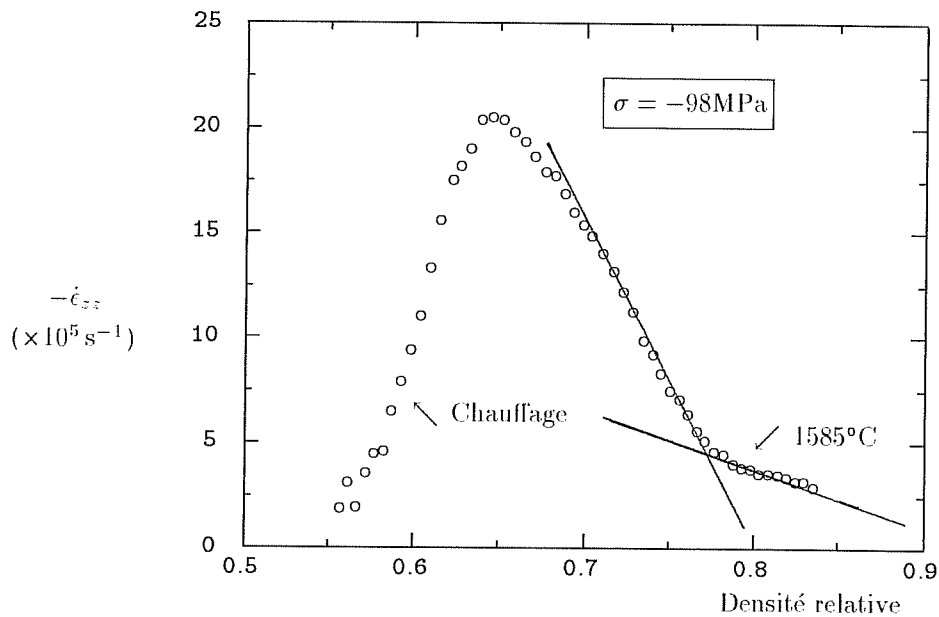


Figure 7-6

Pressage à chaud : vitesse de déformation axiale $\dot{\epsilon}_{zz}$ en fonction de la densité relative. Pour les densités relatives plus faibles que 75% la déformation est contrôlée par le réarrangement, pour les densités plus fortes la déformation est contrôlée par la matrice.

8. Mélange Alumine–Zircone renforcé par des Whiskers de Carbure de Silicium

Le mélange alumine–zircone renforcé par des whiskers de carbure de silicium (SiC_w) est le second matériau à vocation industrielle que nous avons étudié. Les whiskers permettent de consolider la matrice en lui conférant de meilleures propriétés mécaniques : contrainte à rupture, ténacité (EVANS, 1986b). Ce matériau sert principalement à la réalisation d'outils de coupe (BILLMAN, 1988).

Comme dans le cas du diborure de titane, ce matériau est difficile à densifier. En frittage naturel, il faut utiliser des températures élevées : 1550–1800°C (BARCLAY, 1987), 1700–1800°C (TIEGS, 1987a). Il est également possible d'utiliser le pressage à chaud :

température (°C)	pression (MPa)	temps de maintien (mn)	référence
1800–1950	31.2	10–240	(HOMENY, 1987)
1500	24	(*)	(PORTER, 1987)
1850	41	30	(TIEGS, 1987b)

(*) jusqu'à densification totale

L'objet de cette étude est la réalisation de pièces massives denses par CIC ; le but principal n'est pas ici l'obtention de pièces de forme, mais d'une grande quantité de matière en un seul cycle de CIC (rappelons qu'en pressage à chaud on ne peut produire qu'une seule pièce par cycle). Notons également que le pressage à chaud conduit à un matériau anisotrope, puisque les whiskers s'alignent perpendiculairement à l'axe d'application de la charge ; en CIC on obtient un produit isotrope.

8.1. Poudre initiale

La composition du mélange étudié est la suivante :

	% pondéral	% pondéral	% volumique
Al_2O_3	79	79	62.7
ZrO_2	21		10.9
SiC_w		21	26.4

La présence de zircone permet de limiter la croissance granulaire de la matrice lors de la densification. Les whiskers ont une longueur de $10\mu\text{m}$ et un diamètre variant entre 1 et $2\mu\text{m}$. Le produit cru est sous la forme de cylindres obtenus par filtration sous pression †. Le mélange a, auparavant, fait l'objet d'une optimisation vis à vis de l'homogénéisation des trois constituants et des propriétés mécaniques (CALES, 1987). La densité à cru est de 64%, pour une densité théorique de 3.99 g/cm^3 .

† Les produits crus sont préparés par la société Céramiques Techniques Desmarquest (CTD)

8.2. Encapsulation et densification

Les expériences de pressage à chaud montrent qu’une température variant entre 1400 et 1450°C est nécessaire pour densifier le composite. Nous avons donc choisi de réaliser les conteneurs en acier à faible teneur en carbone (XC10), ce qui permet d’utiliser des températures élevées (température de fusion $\simeq 1500^{\circ}\text{C}$) tout en employant un matériau relativement peu onéreux (par rapport au titane par exemple).

Afin d’isoler la céramique du métal, nous utilisons de la poudre de nitrure de bore mélangée à de l’alcool. Ceci permet à la fois de réaliser une barrière chimique (possibilité d’une réaction entre Fe et C ou Si), et d’établir un contact mécanique homogène sur la céramique. En effet, il existe un jeu entre le métal et la poudre à densifier ; lors de la pressurisation le métal, en se déformant, peut indenter la poudre et produire sa rupture. Lors du cycle de CIC, le métal s’infiltre dans les fissures ainsi produites.

Nous utilisons le cycle suivant pour densifier les produits : chauffage à $20^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ jusqu’à 1200°C sans appliquer la pression, pressurisation jusqu’à 100–200 MPa, chauffage jusqu’à 1400°C et maintien en palier durant 1 à 2 heures, le refroidissement est rapide (puissance nulle). Dans tous les cas nous obtenons un produit dense ($\rho > 99\%$). Nous n’appliquons pas la pression à froid, afin de ne pas fissurer le précompact de poudre.

8.3. Caractérisation des produits densifiés

Nous avons réalisé sur les produits densifiés par CIC, des tests mécaniques classiques afin de comparer le matériau élaboré en CIC avec celui élaboré en pressage à chaud.

• Contrainte à rupture

Nous avons réalisé des essais en flexion 3-points sur le matériau dense. Les éprouvettes ($1.8 \times 4.0 \times 15.0$ mm) ont été polies à la pâte diamant $7\mu\text{m}$. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

	$\overline{\sigma_r}$ (MPa)	Σ (MPa)
pressé à chaud 47 MPa, 1500°C	734	269
CIC 1400°C , 200 MPa, 1 heure	702	176
CIC 1400°C , 115 MPa, 1 heure	785	136

Tableau 8-1

Contrainte à rupture du mélange $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--SiC}_w$ après densification et pressage à chaud : $\overline{\sigma_r}$ (MPa) contrainte moyenne, Σ (MPa) écart type.

On constate qu’il existe peu de variation entre les différents produits. Sur le produit obtenu par CIC à 1400°C sous 115 MPa, nous avons pu estimer une statistique de Weibull (30 éprouvettes testées). La probabilité de rupture $P_r(\sigma)$ vaut :

$$P_r(\sigma) = 1 - \exp \left(- \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right)$$

avec $m = 5.6$ et $\sigma_0 = 850$ MPa

(8 – 1)

Les points expérimentaux ainsi que la courbe lissée sont représentés à la figure 8-1.

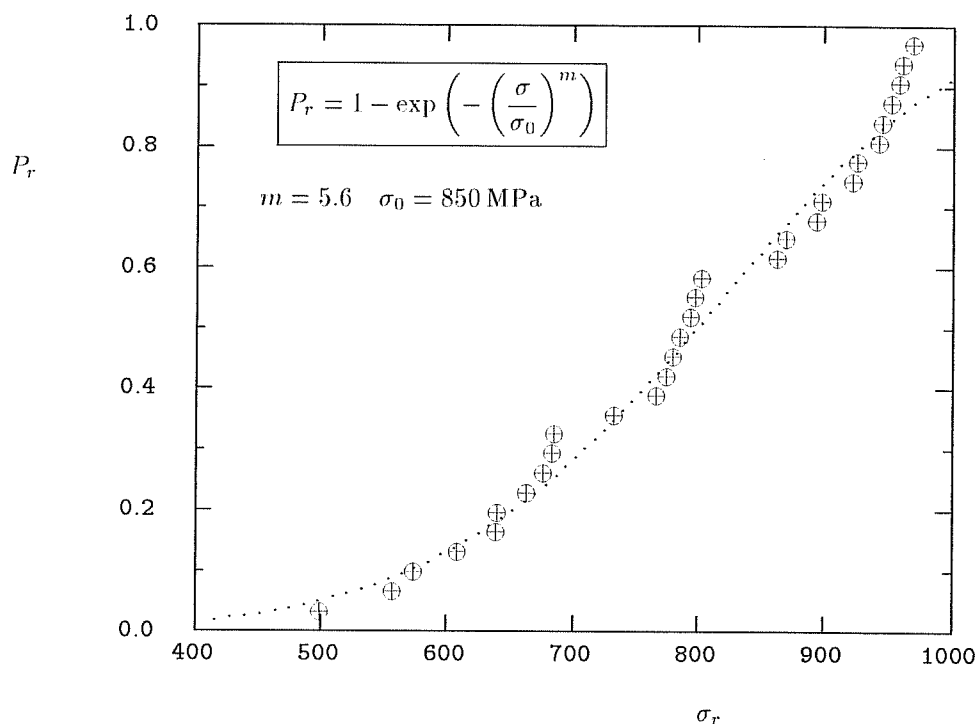


Figure 8-1

Probabilité de rupture P_r en fonction de la contrainte appliquée en flexion 3-points : (...) courbe lissée (statistique de Weibull), (+) points expérimentaux. Matériau obtenu par CIC, 1400°C, 115 MPa, 1 heure.

• Fractographie et origine de la rupture

Nous avons examiné en microscopie électronique à balayage, les éprouvettes dont les contraintes à rupture étaient les plus faibles. Les différentes micrographies sont réunies à la figure 8-2. Nous avons pu déterminer trois causes de rupture : (a) défaut de compaction, (b) présence d'inclusions de fer, (c) présence de grosses particules de carbure de silicium (30 à 50 μm). Ces défauts sont vraisemblablement introduits lors de la préparation des précompacts poreux (mélangeage, filtration, ...). La présence de chrome dans la particule de fer indique, par ailleurs, que ce défaut ne provient pas du conteneur utilisé en CIC.

De manière générale la matrice reste fine (*cf.* figure 8-3) ; nous avons pu également noter la présence de whiskers plus gros que les autres qui cependant ne semblent pas être à l'origine de la rupture (figure 8-3).

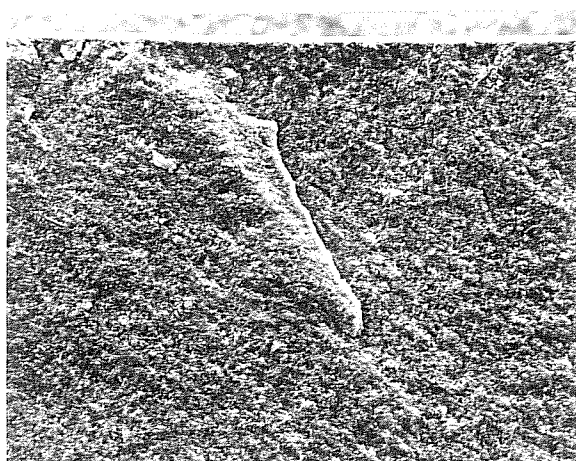
• Dureté et ténacité

Les mesures de dureté par indentation Vickers (force d'indentation 39.2 N) et les déterminations de la ténacité par la méthode du défaut contrôlé donnent les résultats suivants :

H (GPa)	19.6–20.3
K_{Ic} (MPa $\sqrt{\text{m}}$)	5.6–6.8

• Comparaison avec les données de la littérature

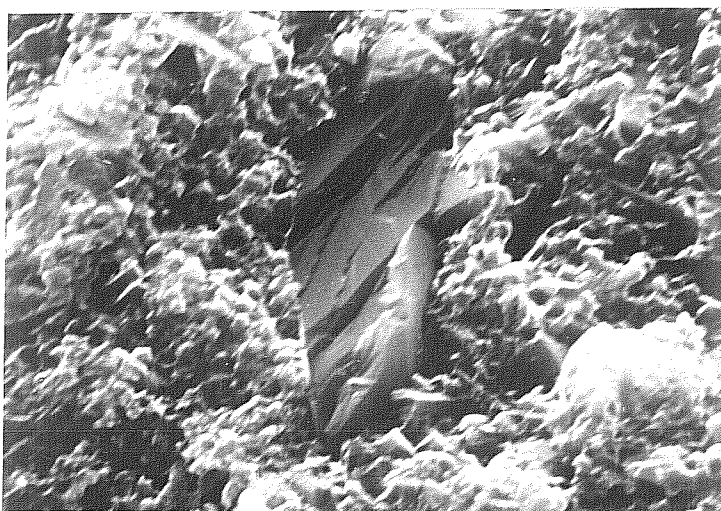
La caractérisation des mêmes produits, densifiés par CTD en pressage à chaud, a donné les résultats suivants (MOREL, 1987) :



150 μm (a)



12 μm (b)



10 μm (c)

Figure 8-2

Origine de la rupture des éprouvettes ayant les plus faibles contraintes à rupture : (a) défaut de compaction, (b) inclusion de fer, (c) particule de SiC

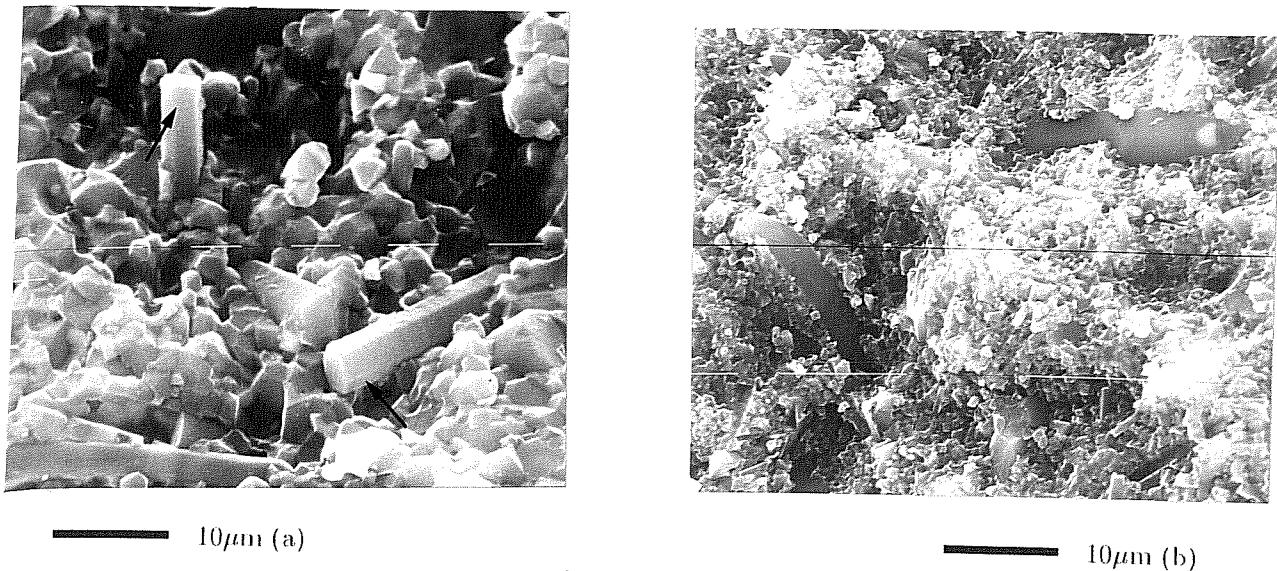


Figure 8-3

Fractographie des matériaux denses : (a) microstructure fine, on remarquera la section hexagonale des whiskers (flèche), (b) gros whiskers dans la matrice.

H	(GPa)	19.0
K_{Ic}	(MPa \sqrt{m})	5.4-6.2
$\overline{\sigma}_r$	(MPa)	816-828
module de Weibull m		7.7-12.1

Ces résultats sont comparables aux nôtres ; seul le module de Weibull est notablement plus élevé.

Nous avons regroupé dans le tableau suivant les données publiées dans la littérature, concernant les caractéristiques mécaniques de l'alumine renforcée par des whiskers de SiC (nous n'avons pas trouvé de données portant sur des composites contenant de la zircone). Les teneurs en whiskers varient entre 10 et 30% en volume. Les matériaux sont produits par frittage naturel ou pressage à chaud. Un seul matériau a subi un traitement de post-CIC (TIEGS, 1987a), qui n'améliore d'ailleurs pas ses propriétés. Les matériaux que nous avons élaborés en CIC ont, en règle générale, des propriétés comparables à celles publiées dans la littérature.

H (GPa)	$\overline{\sigma}_r$ (MPa)	K_{Ic} MPa \sqrt{m}	référence
—	707	—	(GOVILA, 1988)
21	—	6.1	(JENKINS, 1987)
—	652 \pm 100	4.6	(PORTER, 1987)
—	650	8.5	(HOMENY, 1987)
—	350-700	7.0	(TIEGS, 1987a)

Tableau 8-2

Données bibliographiques concernant les propriétés mécaniques des aluminés renforcés par des whiskers de SiC

8.4. Rhéologie

• Module d'Young et coefficient de Poisson

Nos mesures des modules d'Young des matériaux poreux sont résumées dans le tableau suivant :

densité relative	0.69	0.76	0.88	0.94	1.00
Module d'Young (GPa)	93	166	236	314	379

Le coefficient de Poisson (ν) est constant : 0.15 à 0.20.

• Déformation des lopins poreux

Les données bibliographiques concernant la densification et le fluage des aluminés renforcées par des whiskers de carbure de silicium, étant pratiquement inexistantes, nous ne pouvons donc pas comparer nos résultats. L'interprétation des expériences en terme de mécanisme de déformation est également rendue difficile. PORTER *et col.* rapportent une énergie d'activation de 450 kJ.mol^{-1} , et un exposant de contrainte égal à 5 (PORTER, 1987) (CHOKSHI, 1985). La teneur en whiskers varie entre 5 à 20% en volume (longueur $80 \mu\text{m}$, diamètre $< 1 \mu\text{m}$). Il convient toutefois de noter que les essais de fluage ont été réalisés en flexion 4-points (possibilité d'un endommagement des parties en tension... ; cf. chapitre 3-6).

Les expériences de pressage à chaud ont été réalisées dans le four de frittage décrit à l'annexe 3. Les tests de forgeage ont été réalisés sur des éprouvettes usinées dans les matériaux obtenus en pressage à chaud (dimensions : $3 \times 3.2 \times 10 \text{ mm}^3$). L'axe de compression est perpendiculaire à la direction de pressage. Ces essais sont réalisés sous air (DUCLOS, 1988). La déformation totale au cours des essais est environ de 20%.

Pour dépouiller les différentes expériences, nous avons supposé que le frittage naturel ne produit aucun retrait dans le domaine de températures utilisé. En fait un chauffage à 1400°C consolide le squelette constitué par les whiskers et fritte le mélange $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ sans produire de densification. En outre, nous négligeons l'éventuel effet de l'anisotropie induite par l'orientation préférentielle des whiskers durant le pressage à chaud. Des tests récents effectués à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, montrent cependant que la vitesse de fluage des échantillons denses dépend de l'orientation des whiskers : celle-ci est en effet de 3 à 5 fois plus importante pour les échantillons testés perpendiculairement à l'axe de pressage, comparée à celle des échantillons testés parallèlement (BERNARD-GRANGER, 1989). Nous négligeons également les effets liés à l'évolution de la microstructure (croissance de grain...). Compte tenu de ces approximations, nous obtenons un ajustement entre l'expérience et le modèle, qui permet de calculer les vitesses de déformation à un facteur 2 près ou moins, dans 95% des cas.

La loi de fluage du matériau idéalement dense est la suivante (les contraintes étant exprimées en MPa et les vitesses de déformation en s^{-1}) :

$$\begin{aligned}
 \dot{\epsilon}_1 &= \exp(a_1 - Q_1/RT) \sigma_{eq} \\
 \dot{\epsilon}_2 &= \exp(a_2 - Q_2/RT) \sigma_{eq}^2 \\
 1/\dot{\epsilon}_{eq} &= 1/\dot{\epsilon}_1 + 1/\dot{\epsilon}_2 \\
 \text{avec } \begin{cases} a_1 = 17.608 \\ a_2 = 23.763 \\ Q_1 = 419 \quad \text{kJ.mol}^{-1} \\ Q_2 = 568 \quad \text{kJ.mol}^{-1} \end{cases} & \quad (8-2)
 \end{aligned}$$

Cette loi de fluage s'apparente donc à celle que nous avons utilisée pour l'alumine et le mélange alumine-zircone. Elle permet notamment de rendre compte des variations de l'exposant de contrainte entre 1 et 2.

Les fonctions de localisation de contrainte f et c sont représentées par les figures 8-4 et 8-5. On constate que $c \gg f$. Dans ce cas (cf. annexe 2), les expériences de pressage à chaud sont très proches (au

point de vue de l'état des contraintes) des tests de CIC. La contrainte équivalente en CIC et pressage à chaud sera donc plus faible qu'en forgeage. Ainsi en pressage à chaud l'exposant de contrainte est voisin de 2, alors qu'il est plus faible en forgeage (DUCLOS, 1988). Les énergies d'activations et les exposants de contrainte apparents sont calculés au tableau 8-3 pour les différents essais de forgeage réalisés sur le mélange $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiC}_w$. Les valeurs de la vitesse de déformation du tableau 8-3 sont calculées avec la loi de fluage et les coefficients c et f . La figure 8-6 donne un exemple des courbes de densification obtenues en pressage à chaud avec sauts de température et sauts de contrainte.

Les valeurs des coefficients c et f indiquent que le matériau se cisaille facilement alors que la densification est plus lente. Le cisaillement pourrait être contrôlé par la matrice et la densification par le réseau de whiskers. Les résultats de fluage de BERNARD-GRANGER et CORNEC (1989) montrent cependant que les whiskers ne subissent aucune déformation et que seule la matrice se déforme par des mécanismes de type glissement aux joints de grains. Le transfert de charge entre les fibres et la matrice se fait donc de façon différente selon que le chargement mécanique est déviatoire ou hydrostatique. Une autre approche de la rhéologie pourrait alors consister à découpler les déformations de cisaillement et de densification (*cf.* chapitre 1.5.) ; toutefois compte tenu des valeurs respectives des coefficients c et f , le découplage est obtenu en pratique.

En résumé, il semble à l'heure actuelle difficile d'interpréter de façon fine les tests de forgeage et de pressage à chaud sur le mélange $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiC}_w$. Il est donc plus délicat que dans le cas de l'alumine, de définir et d'ajuster des lois de comportement physiquement correctes.

ρ (%)	T (°C)	σ_{zz} (σ_{eq}) (MPa)	n	Q (kJ.mol ⁻¹)	$\dot{\epsilon}_{zz}^{th}$ ($\times 10^5$ s ⁻¹)	$\dot{\epsilon}_{zz}^{exp}$ ($\times 10^5$ s ⁻¹)
70 $c = 77$	1250°C {	20 (175)	1.62	511	8.2	8 – 2
		60 (526)	1.35	471	42.1	40 – 10
	1300°C {	10 (88)	1.69	521	9.6	20 – 7
		30 (263)	1.42	482	53.2	100 – 20
77 $c = 13.75$	1250°C {	60 (222)	1.56	502	5.6	6 – 4
		100 (370)	1.43	483	12.0	12 – 6
	1300°C {	40 (148)	1.57	503	10.5	15 – 5
		80 (297)	1.40	478	29.1	~ 30
	1350°C {	20 (74)	1.65	515	11.4	30 – 3
		40 (148)	1.48	490	33.7	40 – 15
84 $c = 6.0$	1300°C {	80 (196)	1.50	493	11.6	9 – 3
		100 (245)	1.44	484	16.1	20 – 5
	1350°C {	60 (147)	1.48	490	24.1	25 – 15
		80 (196)	1.41	480	36.5	40 – 25
93 $c = 2.40$	1300°C {	100 (154)	1.56	502	5.6	6 – 2
		140 (217)	1.47	489	9.5	11 – 4
	1350°C {	60 (93)	1.59	507	8.3	12 – 5
		80 (124)	1.52	497	13.1	20 – 6
	1400°C {	40 (62)	1.61	510	13.4	25 – 9
		60 (93)	1.51	495	25.3	30 – 20
99 $c = 1.02$	1400°C {	40 (40)	1.71	525	4.5	7 – 3.5
		50 (50)	1.66	517	6.5	13 – 8

$$\sigma_{eq} \simeq \sqrt{c} |\sigma_{zz}|$$

Tableau 8-3

Forgeage du composite Al₂O₃-ZrO₂-SiC_w : température de l'essai, contrainte macroscopique σ_{zz} , contrainte équivalente σ_{eq} . L'exposant de contrainte, l'énergie d'activation et la vitesse de déformation axiale ($\dot{\epsilon}_{zz}^{th}$) sont calculés à partir de la loi de fluage et des équations (3 – 18) et (3 – 19). ($\dot{\epsilon}_{zz}^{exp}$) représente la gamme des vitesses expérimentales observées (notons que la charge et non la contrainte est constante). Notons qu'au cours de l'essai, la densité augmente généralement et que la surface de l'échantillon, ainsi que la contrainte varient : $\dot{\epsilon}_{zz}^{th}$ représente la vitesse de déformation calculée avec les valeurs de ρ et σ_{zz} en début d'expérience.

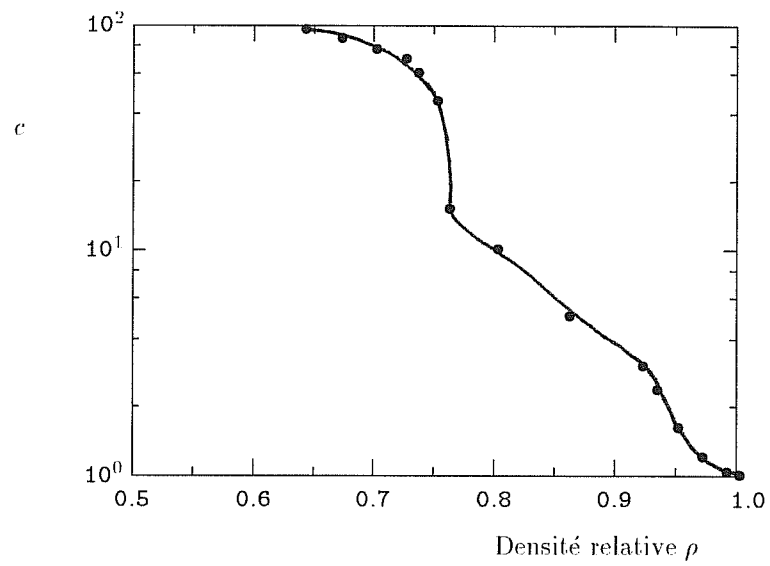


Figure 8-4
Mélange $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiC}_w$: coefficient c

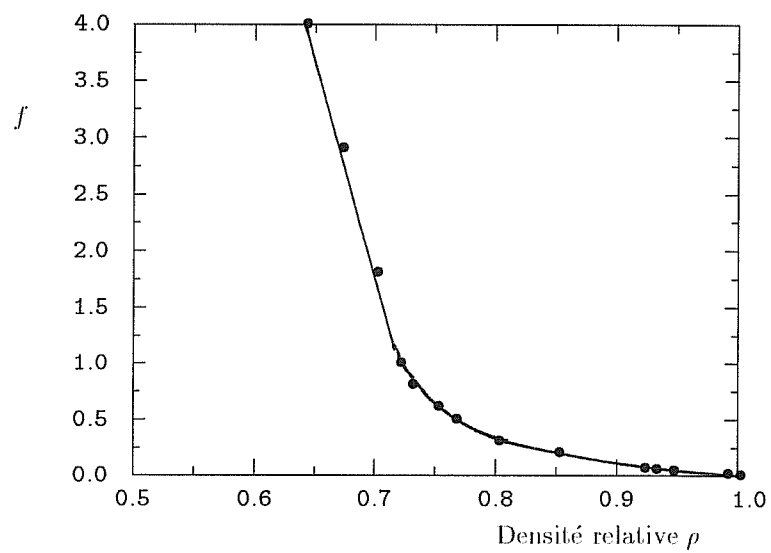
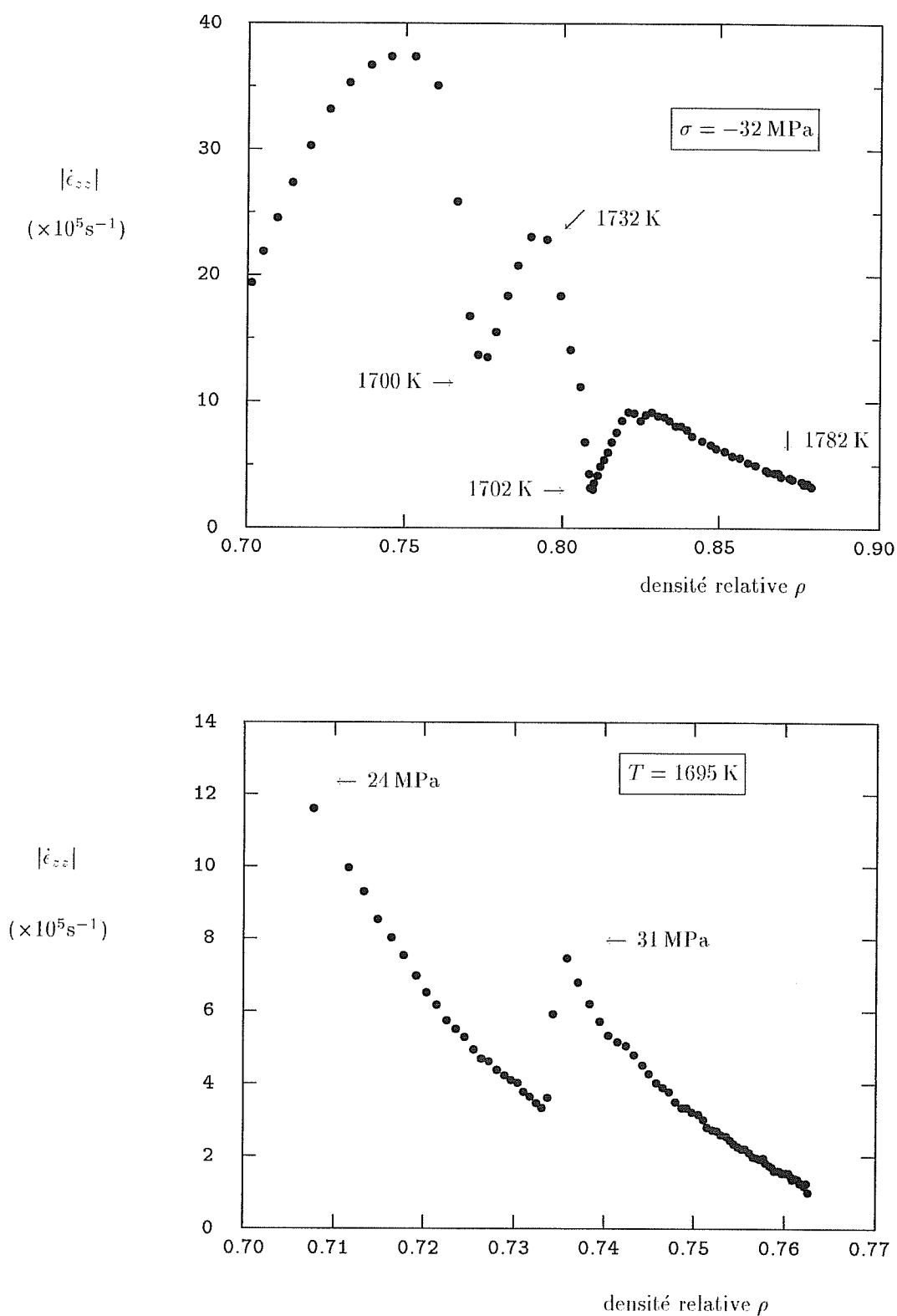


Figure 8-5
Mélange $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiC}_w$: coefficient f

**Figure 8-6**

Exemples de courbes $\rho - \dot{\epsilon}_{zz}$ obtenues en pressage à chaud sur le mélange $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiC}_w$.

8.5. Réalisation de pièces massives

Nous avons essayé de réaliser des pièces massives (diamètre 80 mm, hauteur 30 mm) en utilisant les techniques employées sur de petits échantillons (*cf.* chapitre 8.2.). Ces essais ont toutefois été infructueux :

- (a) Tous les conteneurs utilisés (XC10) ont fuit, les fuites ne semblent pas provenir des soudures ; il est par ailleurs envisageable que le métal contienne une certaine porosité résiduelle qui peut être à l'origine de l'entrée du gaz. Il se pose donc un problème de fiabilité qui est d'autant plus critique que les conteneurs sont grands.
- (b) Les pièces ayant subi un début de mise en pression, sont fissurées malgré la couche intermédiaire de nitrure de bore. Dans ce cas, nous sommes également confrontés à un problème de changement d'échelle.

Plusieurs solutions ont été envisagées :

- (a) Utilisation de conteneurs plus épais (2 mm) ; changement de métal (304L à 1350°C) ; abaissement de la température de palier. Le calcul montre que le produit peut être densifié par un maintien en palier de 3 heures sous 200 MPa à 1350°C.
- (b) Préfrittage des pièces avant mise en conteneur, afin de les consolider et d'éviter leur fissuration lors de la mise sous pression. Nous envisageons de réaliser le préfrittage à 1350°C.

9. Comparaison des différents matériaux étudiés

Nous comparons ici les comportements rhéologiques des différentes poudres étudiées. Nous nous intéressons plus particulièrement aux paramètres c et f du modèle de GREEN et aux mécanismes de réarrangement.

9.1. Coefficients c et f

La figure 9-2 compare les rapports f/c de l'alumine, du diborure de titane et du composite $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiC}_w$. On constate que Al_2O_3 et TiB_2 ont le même comportement : $0.4 < f/c < 0.5$ pour $\rho < 96\%$, alors que le rapport f/c du composite $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiC}_w$ reste beaucoup plus faible. Rappelons que f/c doit rester inférieur à 0.5 (cf. chapitre 1.2.) si ce coefficient est nul, le matériau est incompressible. Ainsi un rapport f/c élevé correspond à un matériau qui se densifie bien. On peut donc penser que les whiskers contenus dans le composite sont un frein puissant pour la densification mais inhibent beaucoup moins la déformation en cisaillement. Pour ce matériau, le rapport f/c correspond aux modèles de HIRSCHVOGEL ou GUENNOUNI (cf. chapitre 2.4.). TiB_2 et Al_2O_3 , qui sont tous les deux des matériaux constitués uniquement de grains de poudre (i.e. sans fibres), ont des comportements en cisaillement/densification analogues. A titre de comparaison, nous avons rassemblé sur la figure 9-3 quelques valeurs expérimentales du rapport f/c proposées dans la littérature pour les métaux. Ces valeurs se situent entre celles des poudres céramiques (TiB_2 et Al_2O_3) et du composite à whiskers et correspondent aux valeurs des modèles de GREEN ou SCHERER (cf. chapitre 2.4.).

9.2. Mécanismes de réarrangement

Pour interpréter la décroissance rapide des coefficient f et c pour les faibles densités ainsi que le fait que la densification sous contrainte débute à des températures inférieures de 200°C aux températures de début de densification en frittage naturel, nous avons employé le concept de réarrangement des agglomérats de grains élémentaires (Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, TiB_2). La figure 9-4 représente schématiquement un mécanisme qui pourrait expliquer le réarrangement. Le matériau poreux est constitué de blocs représentant les agglomérats et de blocs représentant les grands pores. Les agglomérats sont eux-mêmes constitués de grains et de pores de taille comparable. Nous avons représenté le cas du pressage à chaud. Lors de l'application de la charge les blocs glissent les uns sur les autres grâce au cisaillement des zones de contact. Dans ce cas idéal, le déplacement d'ensemble ne provoque pas de déplacement radial : ceci peut expliquer le fait que l'on observe un rapport f/c proche de $1/2$ qui correspond à un coefficient de Poisson apparent (ν_a) nul (cf. chapitre 1.2.). Le réarrangement implique un déplacement de matière très local dans les zones de cisaillement. Quand la porosité est plus faible, la diffusion doit se faire sur des grandes distances : des pores vers les surfaces libres (mécanisme du type de celui décrit par WILKINSON et ASHBY ; cf. chapitre 1.3.1.).

Les tensions superficielles ne peuvent engendrer le glissement les blocs, car la force créée par les surfaces libres est très faible puisque le rayon de courbure des grands pores est assez grand (cf. formule (2 – 40)). Lors du frittage naturel, les grands pores ne seront éliminés que par déformation de la matrice qui les entourent. Notons également que UEMATSU *et col.* (1987) ont noté dans le cas de l'alumine, qu'il convient lors de l'utilisation du modèle de CIC de ARZT-ASHBY, de considérer que les particules de poudres sont constituées de plusieurs grains plutôt que d'utiliser le modèle en confondant taille de grain et taille de particule. Les particules sont alors des agglomérats plus ou moins densifiés. Notons également que KUHN (1989) a proposé, pour la compaction à froid, un mécanisme de fermeture des grands pores par effrondement (figure 9-1). La structure en arche du pore, devient instable quand on applique une charge élevée. Lors de la densification à chaud, la charge est constante mais les forces tangentielles de frottement (cf. équation (2 – 10) par exemple) entre les particules diminuent de sorte que la structure peut devenir instable lors de l'élévation de la température.

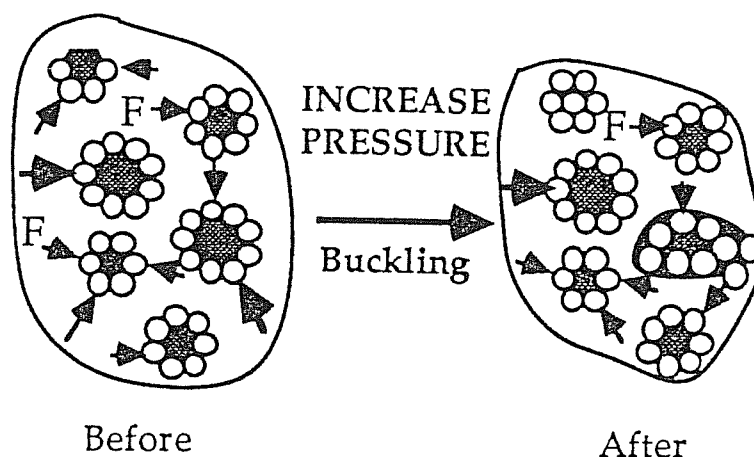


Figure 9-1

Effondrement des grands pores (KUHN, 1989) : une particule est plus chargée que les autres ; son éjection provoque l'effondrement du grand pore.

Nous avons introduit, dans le cas de Al_2O_3 , un coefficient de pondération $C(\rho)$ pour modéliser le réarrangement. Au dessus d'une densité limite, C est nul. Toutefois pour des densités supérieures, on observe encore des macro-pores dans la matière ; par contre la matrice entourant le pore est assez dense, pour que le glissement bloc sur bloc ne puisse plus avoir lieu. Le coefficient C représente donc à la fois le glissement bloc sur bloc et la densification de la matrice entourant les pores. Il conviendrait sans doute d'introduire deux types de porosité à deux échelles différentes : pores entre blocs et pores à l'intérieur des blocs. Ces deux types de porosités devraient être couplés mécaniquement et pour un certain degré de densification les pores du premier type devraient être confondus avec les pores du second type. Le coefficient C reste donc un paramètre purement phénoménologique qui est difficilement relié à la description microscopique du matériau. Les différentes fonctions C proposées sont comparées à la figure 9-5 ; les fortes différences peuvent s'interpréter par le fait que le trajet de chargement est différent selon chaque de matériau.

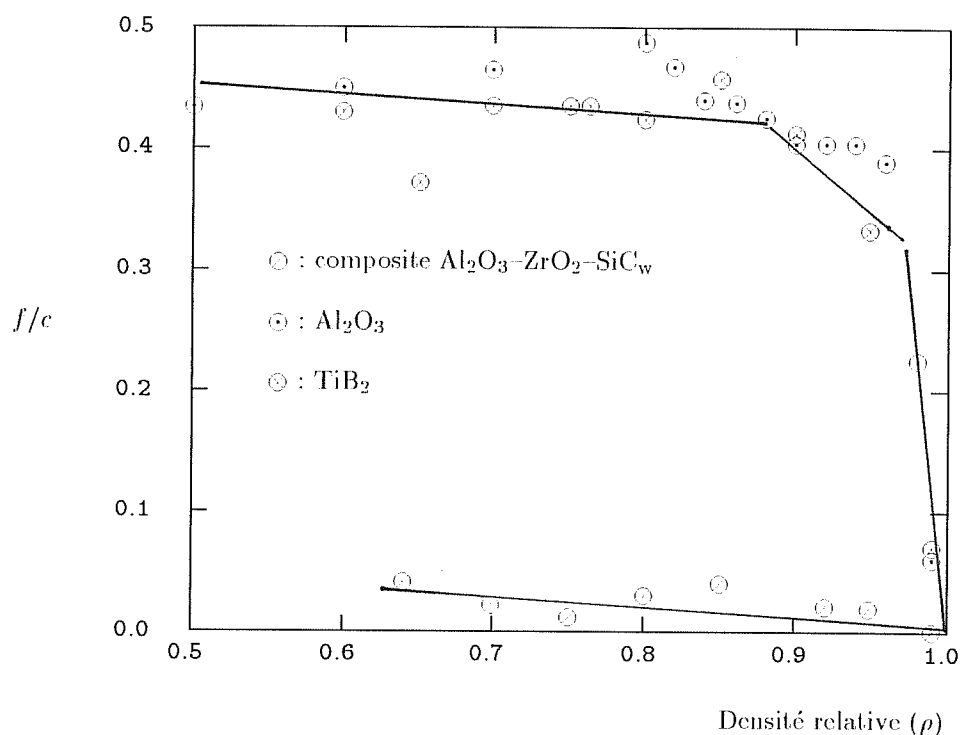


Figure 9-2
Comparaison des rapports f/c des différents matériaux étudiés

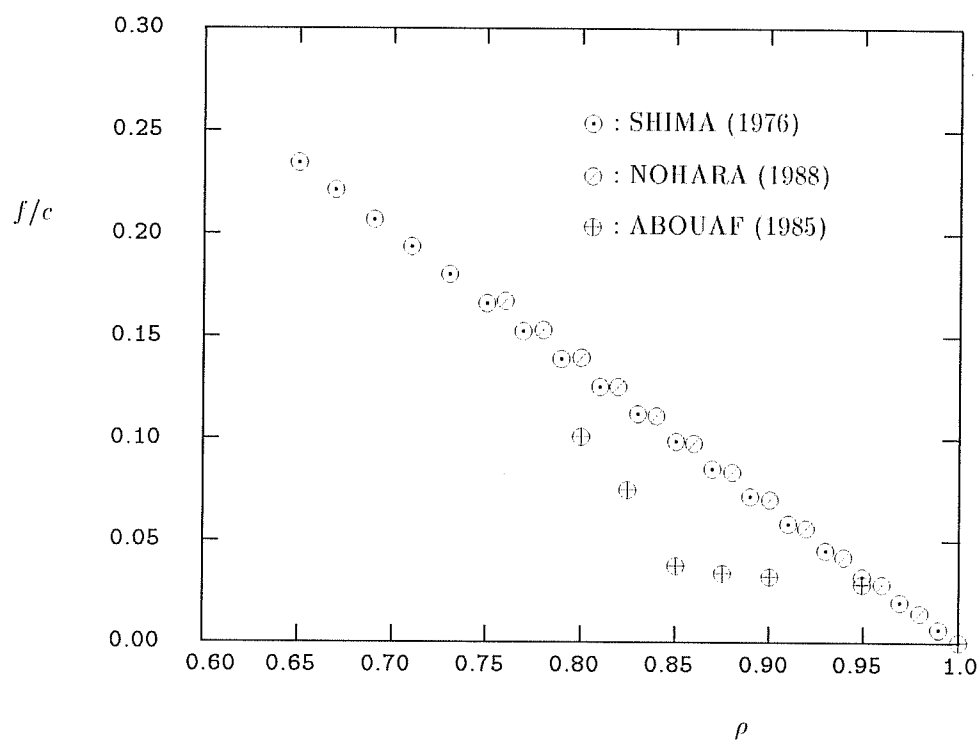


Figure 9-3
Données bibliographiques concernant rapport f/c . ABOUAF : superalliage base nickel (ATGP3) ; SHIMA : cuivre ; NOHARA : superalliage base nickel (MERL76)

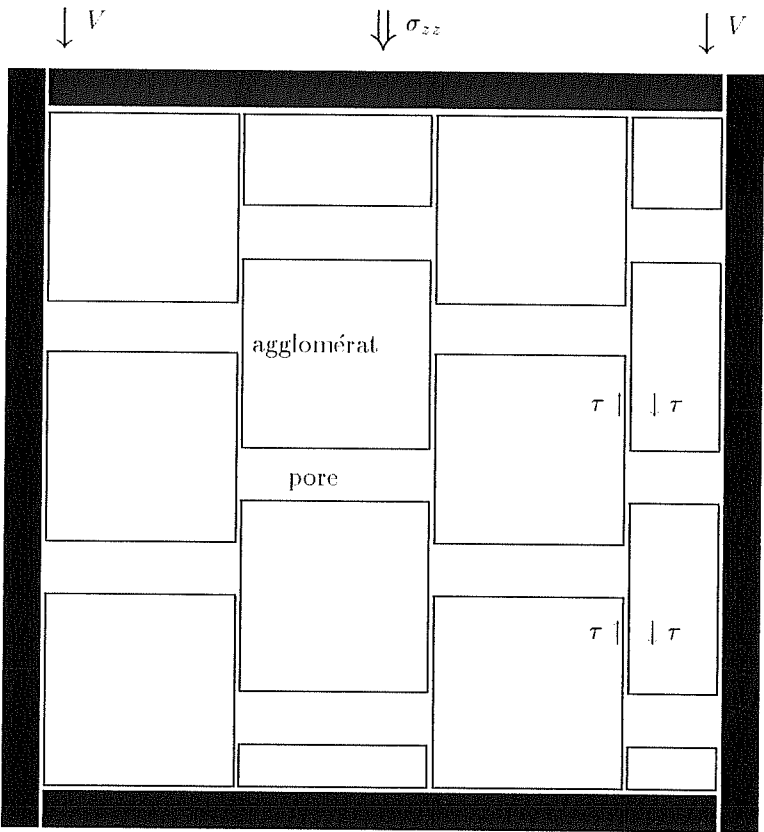


Figure 9-4

Mécanisme de réarrangement dans les compacts poreux : glissement des agglomérats et suppression des macro-porosités ; à la contrainte axiale macroscopique σ_{zz} correspond un cisaillement local τ .

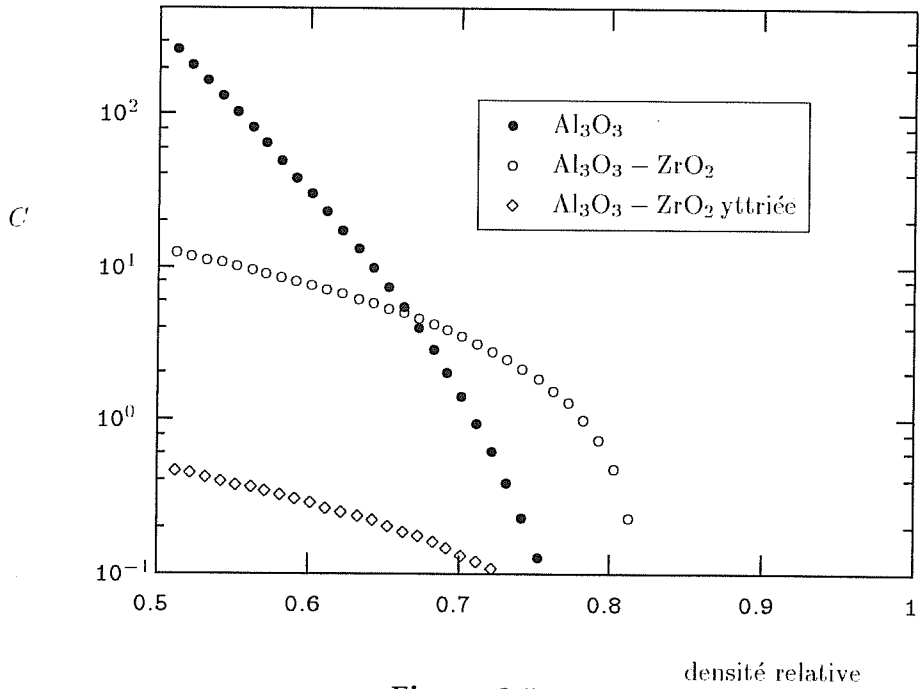


Figure 9-5

Valeurs du paramètre C pour les différentes poudres étudiées.

TROISIEME PARTIE

SIMULATION

Introduction

Nous présentons dans cette dernière partie, divers calculs de simulation utilisant la méthode des éléments finis. Les calculs sont réalisés en parallèle avec des tests réels menés sur des pièces complexes, afin de pouvoir obtenir des éléments de comparaison permettant de valider les lois de comportement proposées.

Sur l'alumine en CIC, nous avons avant tout cherché à tester les modèles en nous plaçant délibérément dans des configurations "pathologiques". Les pièces obtenues présentent des géométries finales assez différentes de celles qui sont calculées en supposant une densification isotrope de la poudre ; en revanche, le matériau obtenu est généralement fortement endommagé après refroidissement.

Dans le cas des matériaux à caractère industriel, nous avons avant tout recherché à produire des pièces saines. La simulation peut alors être utilisée pour estimer les contraintes résiduelles.

L'étude des déformations des pièces montre clairement que le conteneur ne peut pas être généralement négligé. A titre d'illustration, nous utilisons les lois de comportement déterminées sur l'alumine pour simuler les expériences réalisées par McCOY *et col.* (1987). La simulation montre que la détermination des lois de comportement par suivi dilatométrique de la déformation des conteneurs, peut être faussée par le fait que le conteneur possède une certaine rigidité.

Enfin, nous étudions la déformation d'éprouvettes entaillées en alumine. Ces éprouvettes sont testés en compression, et l'on génère ainsi un gradient de densité qui peut être évalué par examen au scanner à rayons X ou par microdureté. On compare alors les profils de densité calculés et mesurés.

On trouvera à l'annexe 6 quelques notes sur les méthodes utilisées lors des calculs par éléments finis.

10. Simulation numérique de la mise en forme par CIC : poudre d'alumine

Nous présentons ici quatre calculs de simulation qui ont été effectués en parallèle avec des expériences de CIC. La poudre utilisée est l'alumine étudiée au chapitre 5. et les conteneurs sont en acier 304L (l'annexe 6 détaille les lois de comportements utilisées pour les conteneurs métalliques). La comparaison entre le calcul et l'expérience permet de valider les lois de comportement déterminées par des tests de frittage naturel, de pressage à chaud et de forgeage. Nous nous sommes intéressés en particulier aux gradients thermiques, à l'influence du conteneur, aux contraintes résiduelles et aux cartes de densités et de tailles de grain.

10.1. Maillages et conteneurs

Nous avons étudié quatre configurations différentes :

- cylindre creux (figure 10-1-a)
- cône (figure 10-1-b)
- cylindre creux contenant la poudre l'alumine et le mélange $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (figure 10-1-c)
- cylindre contenant un renfort cylindrique creux en alumine prédensifiée (densité relative 80%) (figure 10-1-d)

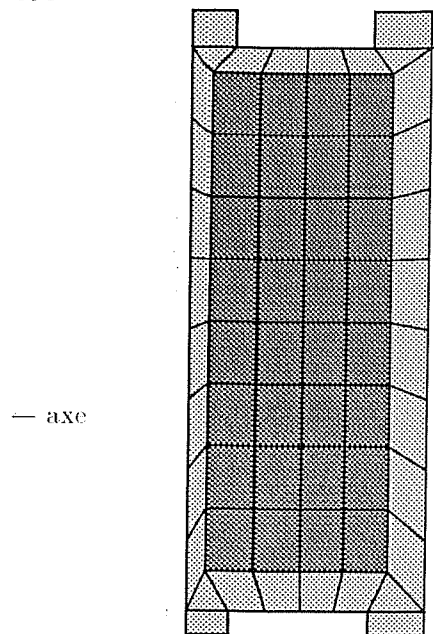
Le cycle de CIC appliqué au cône et au cylindre creux est le suivant :

temps (mn)	0	54	69	77	100	—
température (°C)	20	1100	1100	1250	1250	refroidissement
pression (MPa)	8	25	50	50	50	rapide

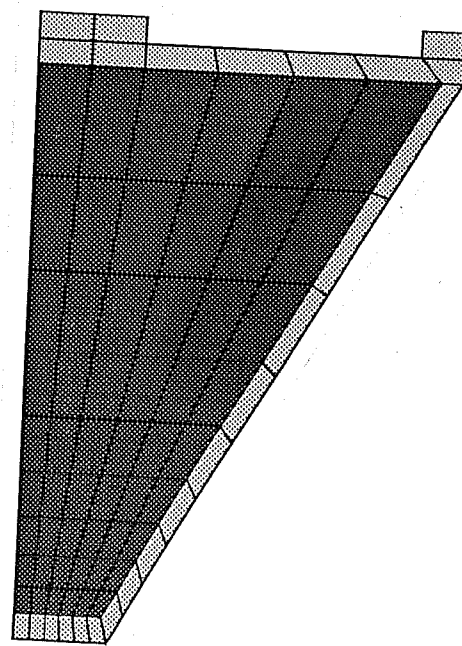
Dans le cas du cylindre creux avec deux types de poudres, la vitesse de chauffage est de $20^\circ\text{C}/\text{mn}$ et le palier est à 1300°C sous une pression de 50 MPa durant 60 mn. Dans le cas du cylindre avec renfort, la pression de palier est de 100 MPa et le temps de maintien est de 120 mn. Dans les deux cas la pression initiale vaut 0.32 fois la pression de palier ; le refroidissement est toujours rapide (puissance de chauffage coupée).

Tous les calculs ont été effectués en utilisant des éléments quadratiques : rectangles à 8 nœuds et 4 points de Gauss ou triangles à 6 nœuds et 3 points de Gauss. Les tailles respectives des problèmes sont les suivantes :

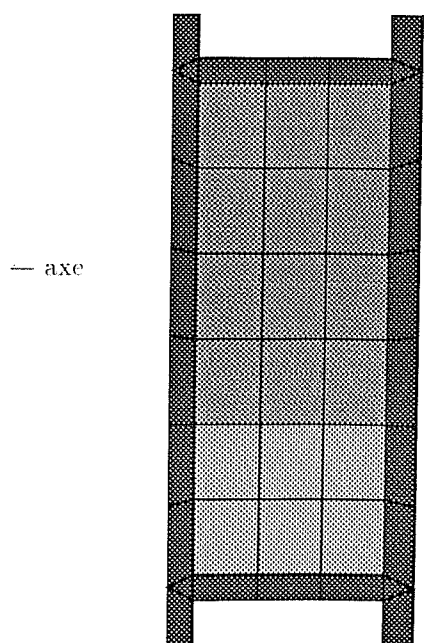
pièce	nœuds	éléments
cylindre creux	225	64
cône	276	79
cylindre creux deux poudres	243	68
cylindre avec renfort	159	44



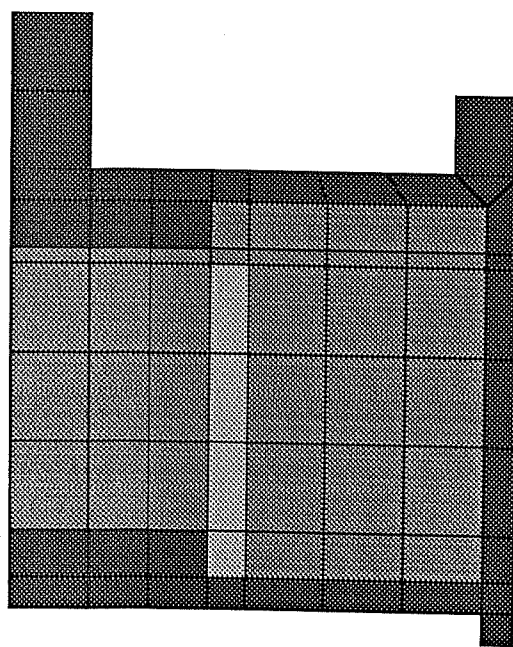
(a) cylindre creux



(b) cône

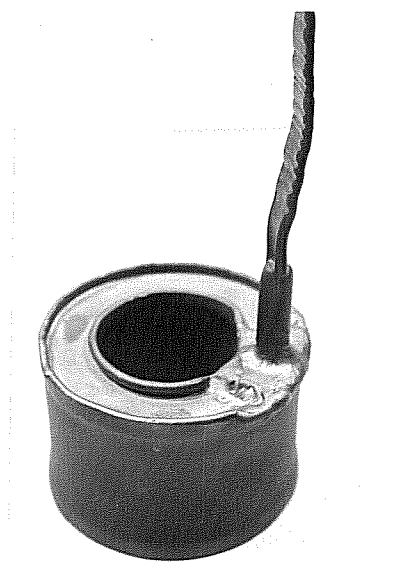


(c) cylindre creux (2 poudres)



(d) cylindre avec renfort

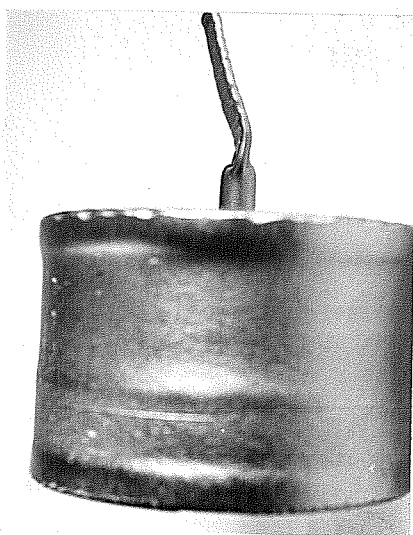
Figure 10-1
Maillages utilisés



(a) cylindre creux



(b) cône



(c) cylindre creux (2 poudres)

Figure 10-2
conteneurs utilisés (après CIC)

10.2. Effets thermiques

Le calcul des gradients de température durant le cycle de CIC a été effectué sur le cône (on se reportera à l'annexe 6 pour les références des différents coefficients utilisés lors du calcul thermique). La figure 10-3 donne un exemple de champ de température durant la phase de chauffage. On constate que l'écart maximum de température entre le centre de la pièce et l'extérieur est de l'ordre de 10°C . Comme le cône est la pièce la plus massive, le calcul thermique n'a pas été effectué sur les autres échantillons. On suppose dans ce cas que la température de la pièce est uniforme et égale à la température du gaz de pressurisation. Par ailleurs, le calcul montre également que la déformation non isotrope de la pièce ne peut pas être expliquée par les gradients thermiques comme dans les cas étudiés par LI *et col.* (1987).

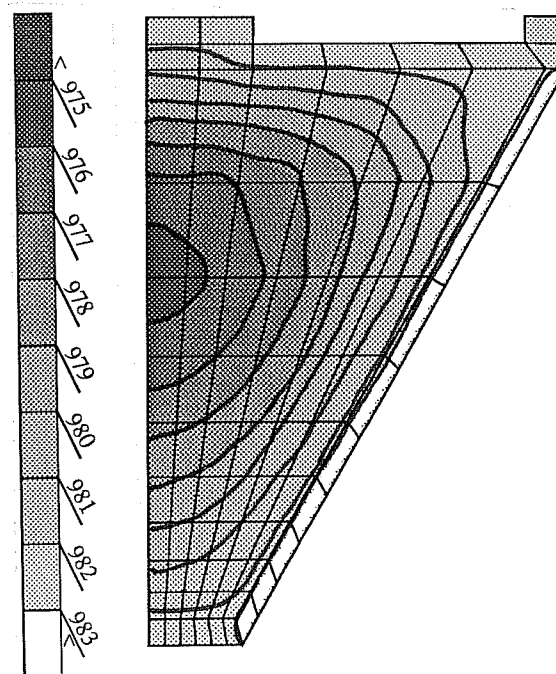
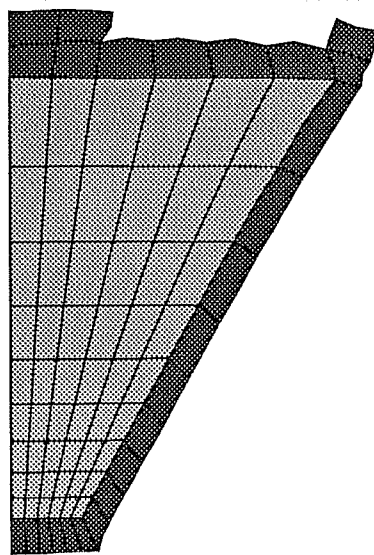


Figure 10-3
Carte des températures durant le chauffage (cône)

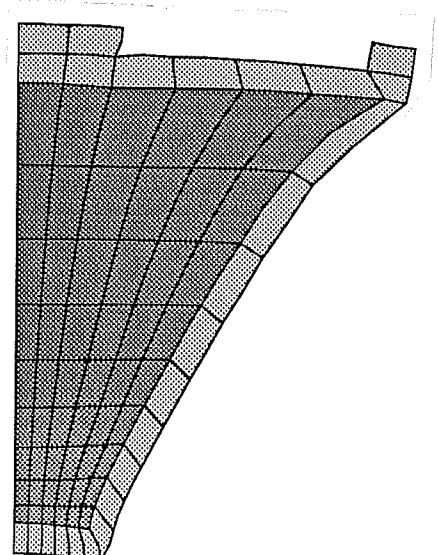
10.3. Influence de la rigidité du conteneur

Nous avons effectué le calcul de simulation sur le cône et le cylindre creux en retenant deux hypothèses sur le comportement du conteneur. La première consiste à supposer que la déformation est contrôlée par la plasticité instantanée pour les températures inférieures à 800°C (HOKE, 1977), et par le fluage au dessus de 800°C (DADRAS, 1985). La seconde consiste à extrapoler les données de plasticité de la littérature de sorte que la contrainte d'écoulement soit nulle à la température de palier (*i.e.* 1250°C). La première hypothèse correspond à un conteneur "raide" et la seconde à un conteneur "mou". Dans les deux cas on néglige l'écrouissage.

Les figures 10-4 et 10-5 comparent les résultats obtenus avec les deux hypothèses sur le cône et le cylindre creux. Un conteneur "mou" produit une déformation plus isotrope et des effets de coin moins marqués qu'un conteneur "raide". En fait, un métal se déformant lentement (par rapport à la poudre) induit une chute de pression dans la poudre ; en outre il apparaît une composante de cisaillement dans le tenseur des contraintes qui explique la déformation non-isotrope (*cf.* figure 10-6). On pourra se reporter à l'annexe 4 qui donne une description simplifiée du comportement des conteneurs cylindriques en terme d'effet raidisseur du conteneur et de déformation non-isotrope. En pratique les déformations observées correspondent à l'hypothèse d'un conteneur "raide" (*i.e.* la véritable loi de comportement du conteneur) ; nous garderons cette hypothèse dans la suite des calculs.



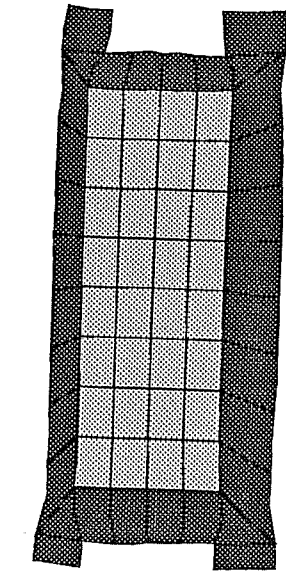
mou



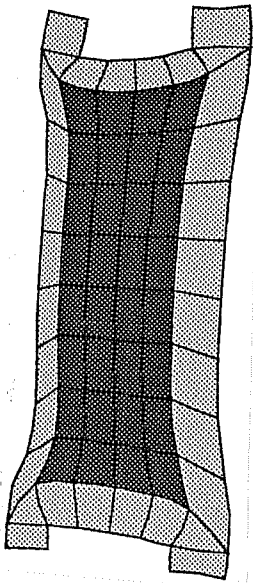
raide

Figure 10-4

Comparaison entre un conteneur "mou" et un conteneur "raide" (cône)



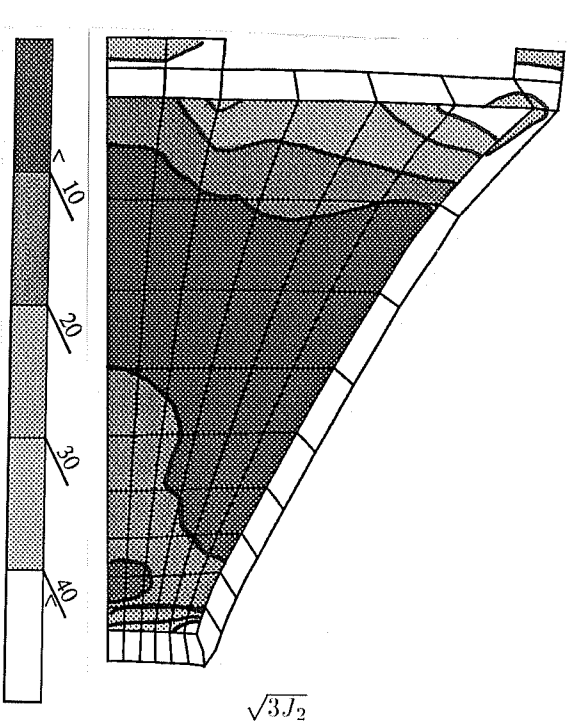
mou



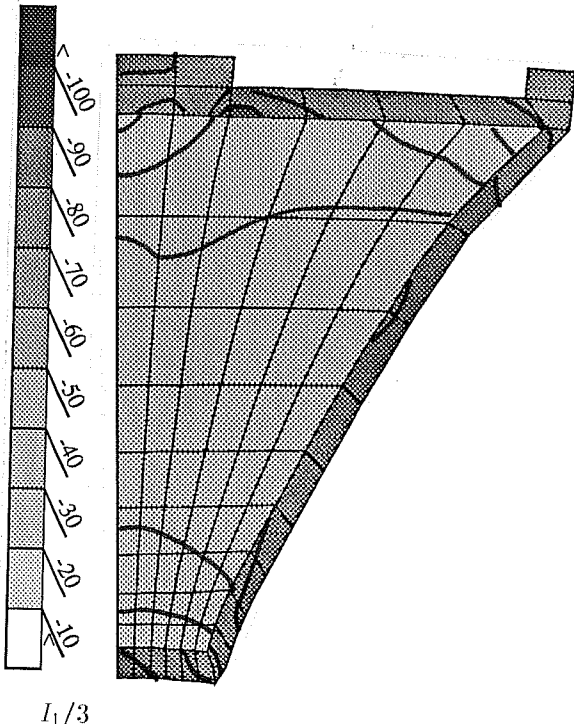
raide

Figure 10-5

Comparaison entre un conteneur “mou” et un conteneur “raide” (cylindre creux)



$\sqrt{3}J_2$



$I_1/3$

Figure 10-6

Carte des contraintes (MPa) durant la densification, cisaillement $\sqrt{3}J_2$ et pression $I_1/3$ (cône, conteneur “raide”)

10.4. Densité et taille de grain

Les variations de la pression et du cisaillement engendrent des gradients de densité. La figure 10-7 donne un exemple des gradients calculés dans le cas du cône et du cylindre avec renfort. Dans le cas de cette dernière pièce, le cylindre prédensifié et les parois épaisses du conteneur permettent de diminuer les contraintes dans la partie centrale, de sorte que l'on peut obtenir un gradient de taille de grain marqué. En effet, la puissance produite par la déformation visco-plastique n'est pas homogène dans la pièce ; il en résulte donc une variation de la taille de grain (cf. chapitre 4). La figure 10-8 donne la carte de taille de grain calculée (fin de cycle) ainsi que des mesures réalisées sur le matériau obtenu. On remarque que les tendances calculées sont effectivement observées ; en particulier il existe une zone assez restreinte dans laquelle la taille de grain est nettement plus petite que dans le reste de la pièce.

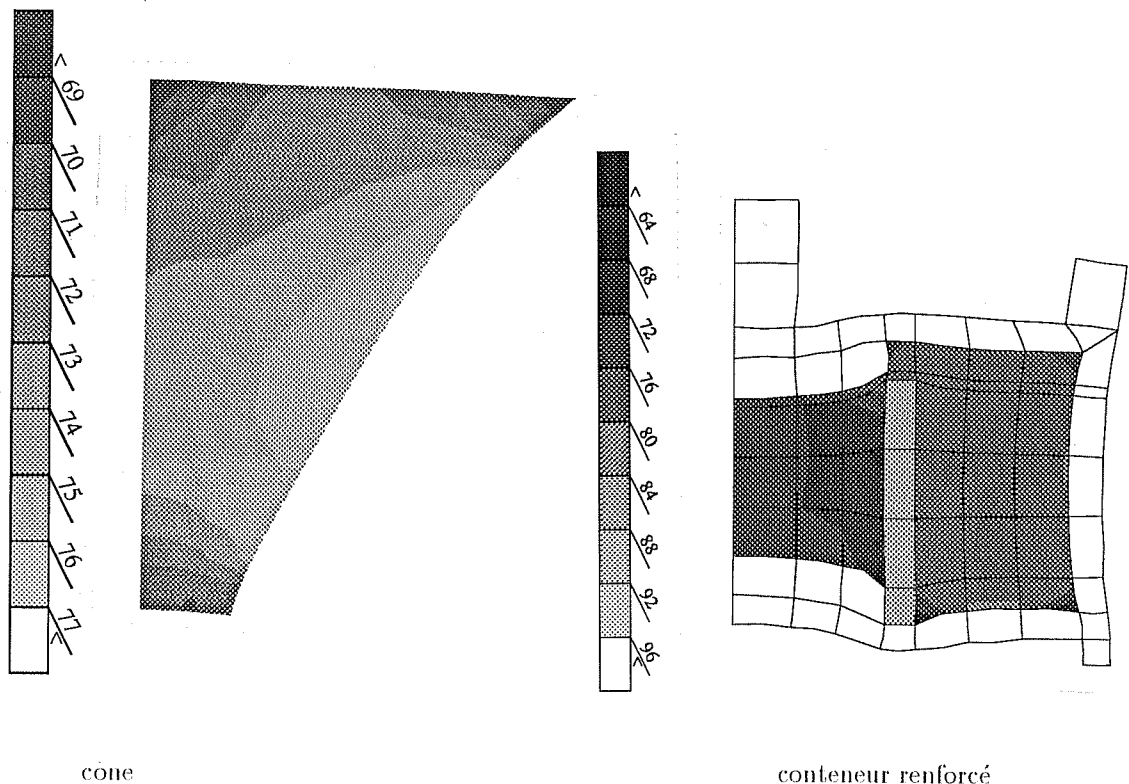
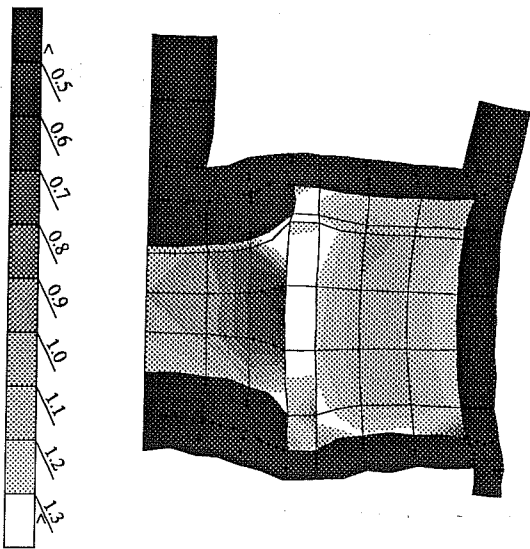
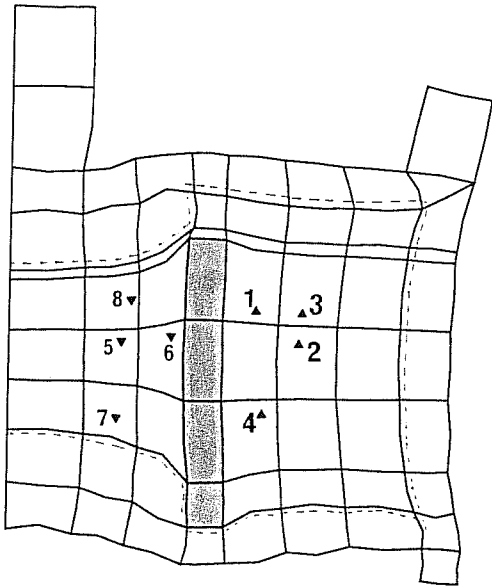


Figure 10-7
Gradients de densité en cours de cycle de CIC



Carte de taille de grain après cycle de CIC (conteneur renforcé)



point	$G \text{ (}\mu\text{m)}$
1	1.28
2	1.04
3	1.02
4	1.11
5	0.87
6	0.64
7	0.82
8	0.91

relevés des tailles de grain

Figure 10-8

Gradient de taille de grain dans le cylindre renforcé ; calcul et mesure directe

10.5. Contraintes résiduelles

L'acier inoxydable et la céramique sont soumis, après refroidissement, à des contraintes résiduelles car leurs coefficients de dilatation thermique sont différents. Comme la céramique a le coefficient le plus faible, elle se trouve en compression. Toutefois les contraintes de cisaillement ($\sqrt{3J_2}$) sont suffisamment élevées pour que des fissures puissent se propager dans la pièce : la figure 10-9 illustre l'état des contraintes dans la pièce conique après refroidissement. La contrainte de Mises est homogène dans le conteneur métallique et égale à la limite d'élasticité du matériau à la température ambiante ($\simeq 230$ MPa). Pour éviter la fissuration de la pièce céramique, il convient donc d'utiliser des conteneurs de faible épaisseur pour que le métal soit rapidement plastifié dans tout son volume ; il serait également favorable d'utiliser des métaux ayant une faible limite d'élasticité à l'ambiante, car c'est elle qui détermine en grande partie le niveau des contraintes résiduelles.

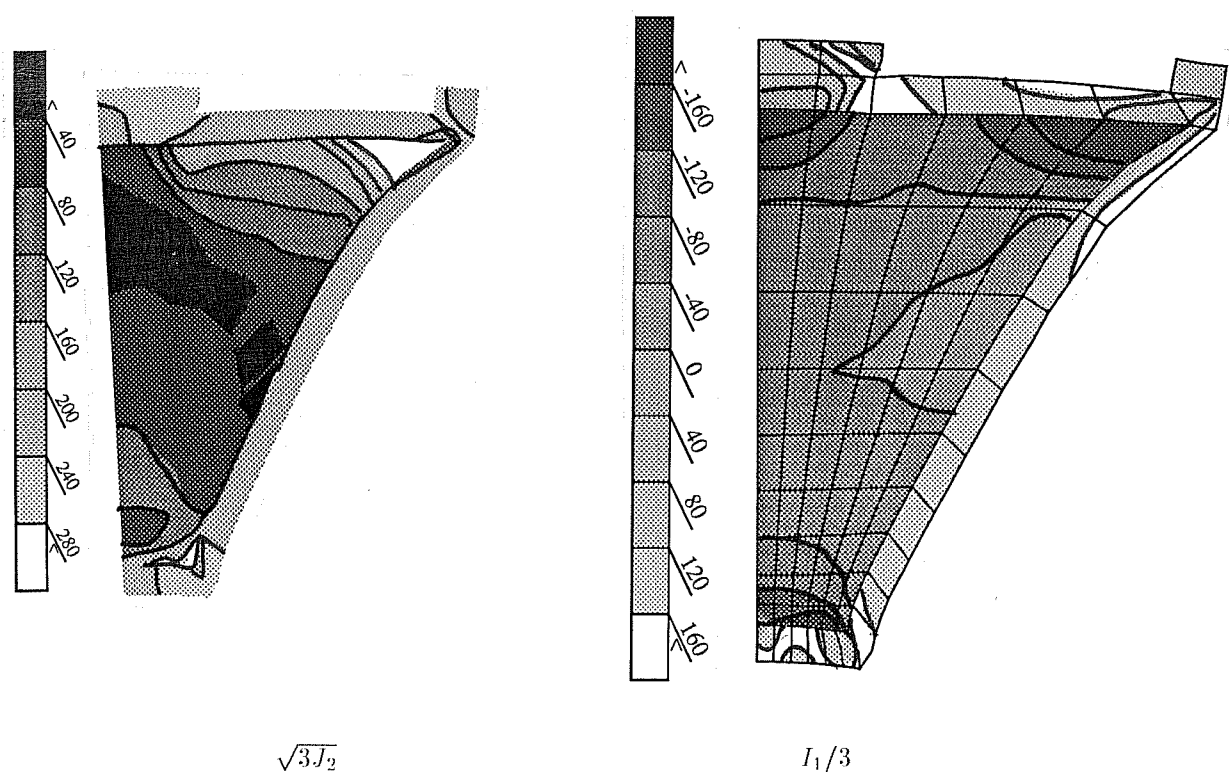


Figure 10-9

Carte des contraintes (MPa) après refroidissement, cisaillement $\sqrt{3J_2}$ et pression $I_1/3$ (cône)

10.6. Comparaison avec l'expérience

Pour tester le modèle proposé, nous comparons les formes finales calculées par la méthode des éléments finis aux expériences de CIC. Il est également intéressant de comparer ces valeurs à celles que l'on obtient en supposant un retrait isotrope de la poudre. Le tableau 10-1 rassemble ces éléments de comparaison. On constate que le simulation numérique reproduit correctement les expériences de CIC et apporte une nette amélioration par rapport aux prévisions faites en supposant une densification isotrope. On remarquera le cas du conteneur contenant les deux types de poudre. La partie contenant le mélange $Al_2O_3-ZrO_2$ a une déformation plus isotrope qui s'explique par le fait que le conteneur métallique est, par rapport au mélange, plus "mou" que par rapport à la poudre d'alumine pure puisque celle-ci se déforme plus rapidement que le mélange, à contrainte et température égales. Dans le cas du cylindre creux, le modèle prévoit bien que le diamètre intérieur de change pas. Ceci est du au fait que la rigidité structurale est, à épaisseur constante, plus élevée quand le rayon est faible.

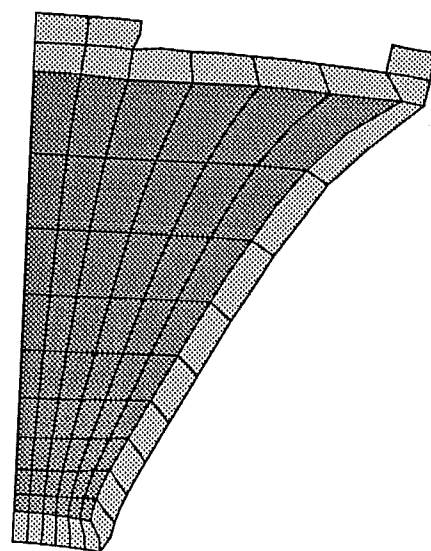
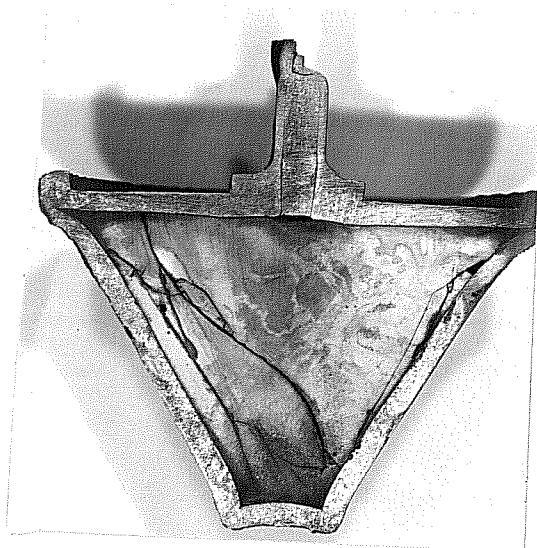
La figure 10-10 permet de comparer visuellement les formes obtenues après densification. On constate un bon accord accord entre la modélisation et l'expérience ; on notera en particulier les effets de coin et l'épaississement des conteneurs. Cela permet donc de valider les lois de comportements proposées ainsi que le protocole expérimental servant à les déterminer.

dimension (mm)	initiale	calculée	observée	densification isotrope
cône				
diamètre maximum	75.9	70.0	67.9	60.7
diamètre minimum	16.3	14.8	12.3	13.1
diamètre milieu	46.1	35.9	35.8	36.9
hauteur	52.7	42.0	41.9	42.1
cylindre creux				
diamètre extérieur	70.0	59.6	60.4	55.9
diamètre intérieur	42.2	41.4	41.9	33.7
hauteur	40.7	32.6	32.7	32.5
cylindre creux à deux poudres (*)				
diamètre extérieur (Al_2O_3)	74.1	59.7	59.9	56.8
diamètre intérieur (Al_2O_3)	41.9	40.8	39.5	32.4
diamètre extérieur ($Al_2O_3-ZrO_2$)	71.1	62.4	61.7	60.3
diamètre intérieur ($Al_2O_3-ZrO_2$)	41.9	38.3	38.2	35.6
hauteur	39.9	31.6	32.8	32.5
cylindre avec renfort				
diamètre	60.0	49.1	49.2	----
hauteur externe	24.0	19.0	19.8	----
hauteur interne	17.0	9.5	11.8	----

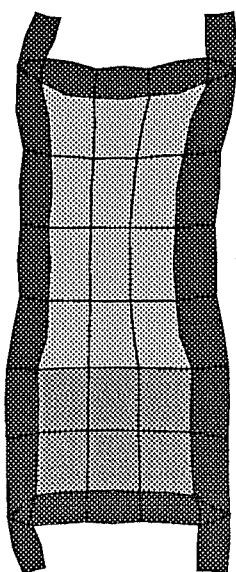
* densité relative du mélange $Al_2O_3-ZrO_2$ égale à 0.85

Tableau 10-1

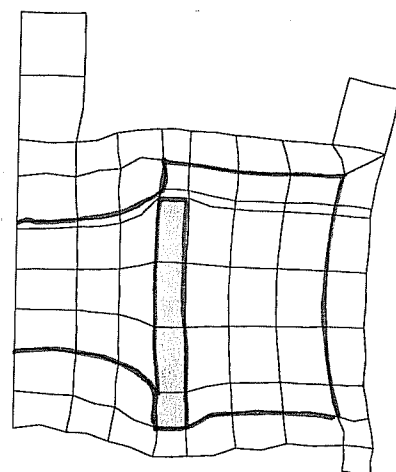
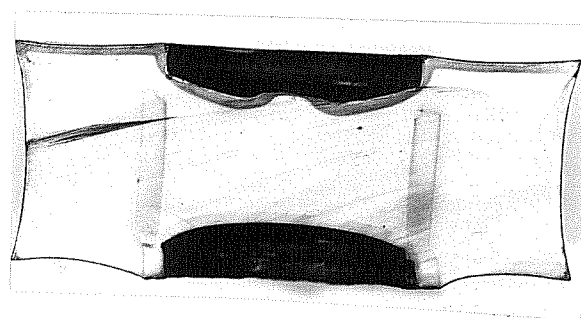
Comparaison des dimensions des pièces obtenues en CIC : modèle et calcul par éléments finis, observation des échantillons, dimension calculée en supposant un retrait isotrope (la densité relative de l'alumine après CIC est égale à 1).



(a) cone



(b) cylindre creux à deux poudres



(c) cylindre avec renfort

Figure 10-10

Comparaison des formes finales expérimentales avec les formes calculées

11. Fabrication de creusets en diborure de titane

Nous avons utilisé la simulation numérique par éléments finis pour modéliser le comportement des compacts de TiB_2 durant le cycle de CIC. Le but de l'étude est ici de pouvoir produire par CIC des creusets en TiB_2 , tout en évitant un usinage ultérieur. La principale difficulté réside en la réalisation d'un trou non débouchant dans le compact cylindrique. On utilise un insert pour réaliser le trou, tout en essayant de minimiser les contraintes résiduelles engendrées par les différences dans les propriétés thermo-élastiques des deux matériaux (insert et TiB_2). La solution qui a été envisagée consiste à utiliser un insert en graphite qui ne présente pas de déformation de type visco-plastique mais possède un faible module d'Young et un coefficient de dilatation thermique proche de celui de TiB_2 . Ces deux caractéristiques permettent de diminuer les contraintes résiduelles dans les pièces.

11.1. Simulation

Pour la poudre de TiB_2 , nous utilisons les loi de comportements décrites au chapitre 7.. Le conteneur en titane d'épaisseur 1 mm est négligé pour simplifier le calcul. L'insert graphite utilisé est usiné en demi-sphère à une extrémité pour éviter que des fissures ne se propagent lors du refroidissement ; l'autre extrémité garde des angles vifs qui provoquent la rupture de la partie supérieure. Le graphite est modélisé comme un corps purement élastique :

$$\begin{aligned} E &= 9800 \text{ MPa} \\ \nu &= 0.07 \\ \alpha_g &= 3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

Propriétés thermo-élastiques du graphite (Graphite 5890 Carbone Lorraine)

La température est supposée uniforme dans la pièce compte tenu de ses faibles dimensions. La figure 11-1 montre le maillage utilisé pour le calcul ; il contient 232 éléments et 749 nœuds. La pression est imposée sur les surfaces libres et le déplacement est nul sur l'axe de symétrie. La vitesse de chauffage est de $20^\circ\text{C}/\text{mn}$, la température de palier est de 1600°C , la pression initiale est de 60 MPa et augmente linéairement pour atteindre 200 MPa en début de palier ; le palier est d'une heure ; le refroidissement est rapide et la pression finale est nulle.

11.2. Densification

La figure 11-2 représente la carte des densités au début du palier de température et de pression (200 MPa, 1600°C). Il existe un gradient de densités ($0.80 < \rho < 0.90$). La figure 11-3 représente la carte des pressions ($I_1/3$) et des cisaillements ($\sqrt{3J_2}$) au même instant. La pression régnant dans la poudre est inférieure à la pression appliquée extérieurement, et varie entre 100 et 200 MPa. Par contre elle est beaucoup plus importante dans l'insert en graphite. Il s'effectue donc un transfert de charge entre la poudre et l'insert ; comme celui-ci ne flue pas, il supporte alors une contrainte plus élevée. Le cisaillement est maximum à l'interface entre les deux matériaux. Il convient de noter que le conteneur reste cylindrique durant le cycle de CIC en dépit de l'insert en graphite : cela signifie que les changements locaux de dimensions ne sont pas isotropes. Les gradients de contraintes régnant dans la poudre peuvent expliquer qualitativement cette observation : les variations de contraintes permettent finalement d'obtenir un cylindre. On peut remarquer qu'en fin de densification les états de contraintes dans les pièces sont homogènes, que le cisaillement est très faible comme le montre la figure 11-4 et que la pression est très voisine de la pression appliquée.

11.3. Contraintes résiduelles

Les deux constituants (graphite et TiB_2) sont soumis à des contraintes résiduelles après refroidissement car leurs coefficients de dilatation thermique sont différents. Le coefficient de dilatation thermique de TiB_2 (α_{TiB_2}) est égal à $8.3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (FERBER, 1983). Comme $\alpha_{\text{TiB}_2} > \alpha_g$, la céramique sera en tension après refroidissement. Le diborure de titane densifié et le graphite ne flueront pas durant le refroidissement ; par conséquent les contraintes d'origine thermique ne pourront pas être accomodées par des effets visco-plastiques. Seul le faible module d'Young de l'insert en graphite permet d'obtenir des contraintes résiduelles ne dépassant pas les contraintes à rupture du matériau : la figure 11-5 illustre l'état de contrainte après refroidissement. Toutefois près de l'angle vif du graphite, les contraintes restent très élevées, de sorte que des fissures peuvent se propager à partir de l'insert (cf. figure 11-7). Les contraintes résiduelles près de l'angle vif sont indiquées à la figure 11-6.

11.4. Comparaison avec l'expérience

Pour valider les hypothèses de calcul ainsi que la loi de comportement déterminée par des tests de pressage à chaud et de forgeage, nous comparons les dimensions finales calculées avec celles qui sont effectivement observées. On trouve un bon accord entre l'expérience et le calcul ; on notera que le fait que la pièce céramique reste cylindrique est correctement modélisé par la simulation. Les résultats sont résumés sur le tableau suivant :

	initial	observé	calculé
diamètre extérieur	39.8	33.5	33.1
hauteur	54.4	46.0	45.9
épaisseur axiale minimale	17.4	12.7	12.9

Tableau 11-1
Comparaison entre les dimensions (mm) observées et calculées

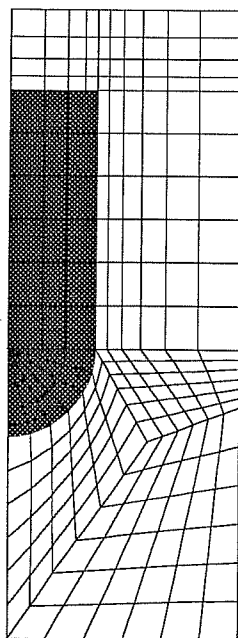


Figure 11-1

Maillage utilisé pour le calcul par éléments finis : insert en graphite et poudre de TiB_2 . Diamètre 39.8 mm, hauteur maximale 54.4 mm. L'insert en graphite apparaît en gris et la poudre en blanc.

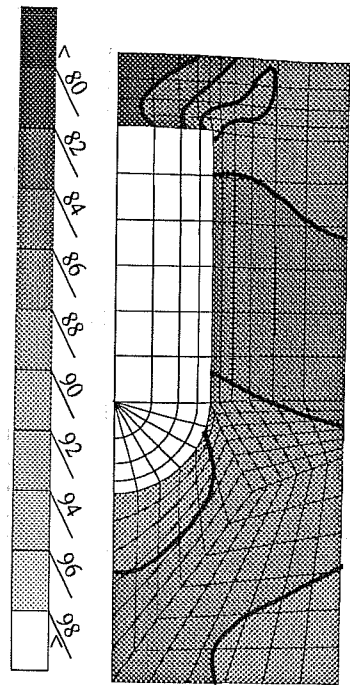


Figure 11-2
Carte de densité (%) en début de palier de CIC (200 MPa, 1600°C)

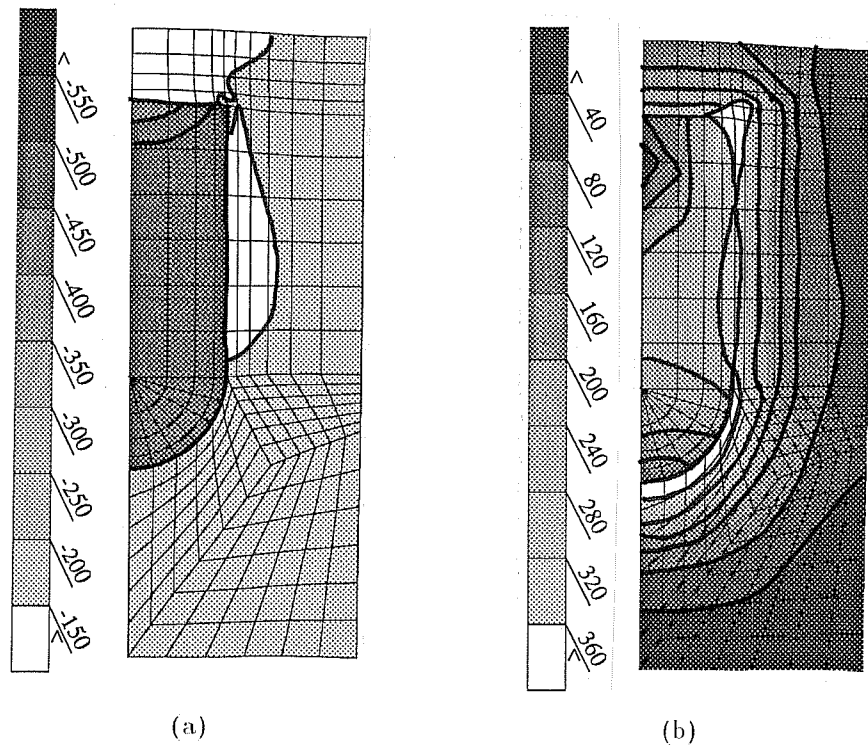


Figure 11-3
Carte des contraintes (MPa) en début de palier de CIC (200 MPa, 1600°C)
(a) pression ($I_1/3$), (b) cisaillement ($\sqrt{3}J_2$)

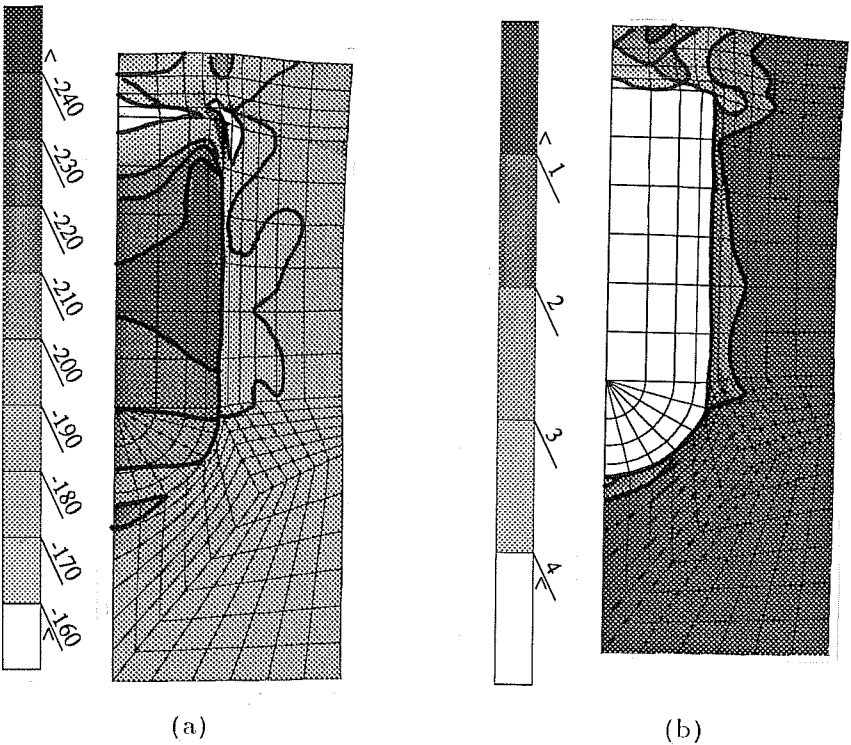


Figure 11-4
Carte des contraintes (MPa) en fin de palier de CIC (200 MPa, 1600°C)
(a) pression ($I_1/3$), (b) cisaillement ($\sqrt{3}J_2$)

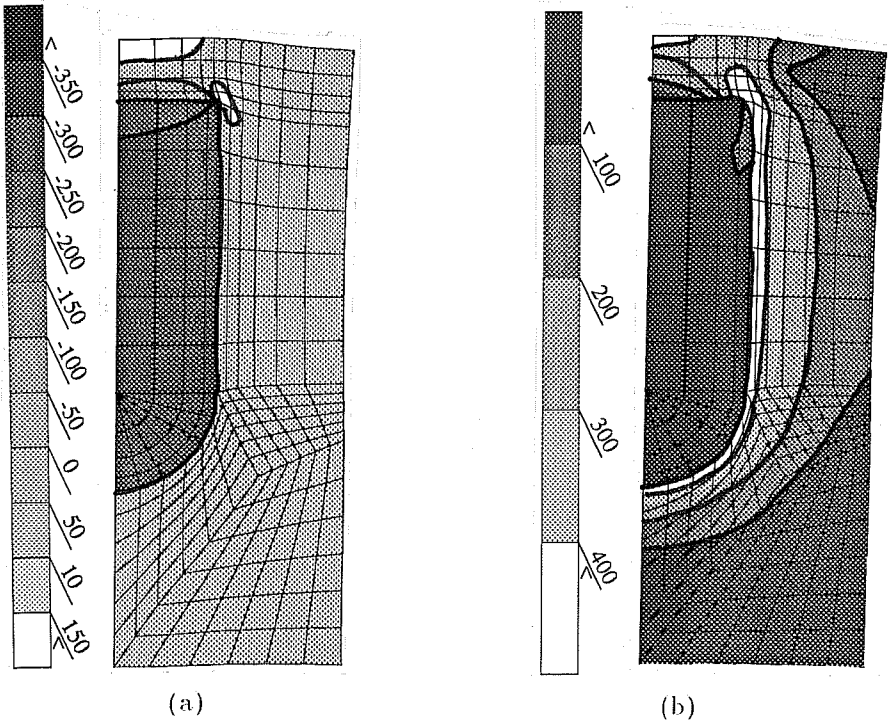


Figure 11-5
Carte des contraintes résiduelles (MPa) après refroidissement (200 MPa, 1600°C)
(a) pression ($I_1/3$), (b) cisaillement ($\sqrt{3}J_2$)

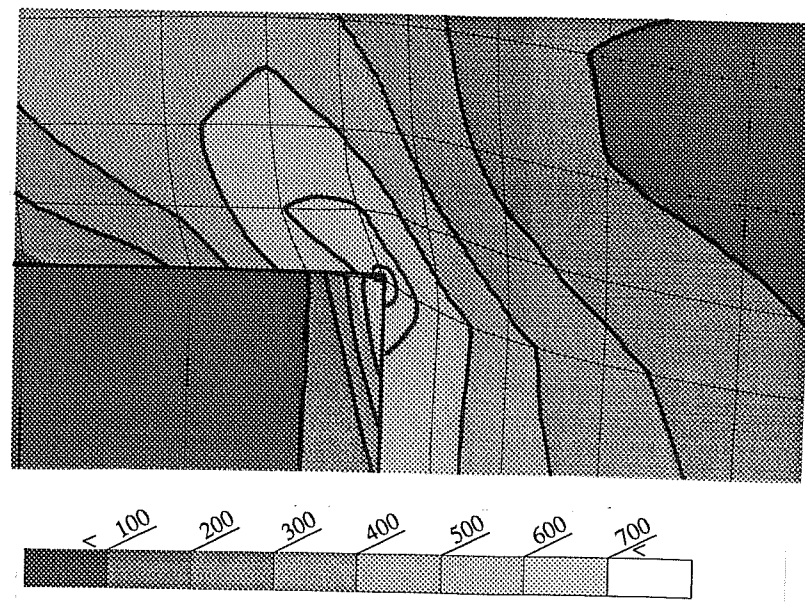
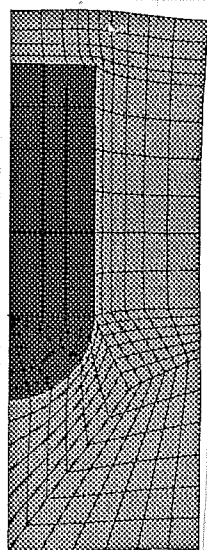
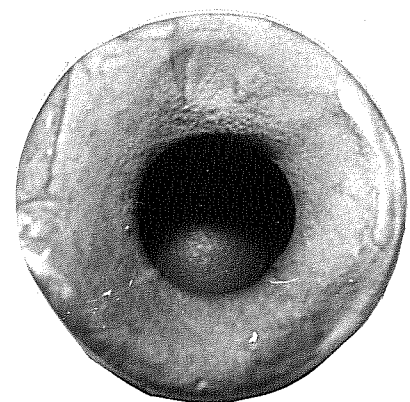
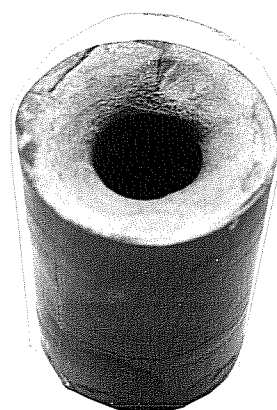


Figure 11-6
Cisaillement près de l'angle vif de l'insert en graphite après refroidissement



(a)



(b)

Figure 11-7

Pièce en diborure de titane après CIC

(a) Simulation numérique

(b) pièce réelle : on remarquera le trou non débouchant à fond sphérique et la partie supérieure fissurée.

12. Résultats de McCOY *et col.* : comparaison et discussion

McCOY *et col.* (1985) (1987) ont effectué des expériences de CIC avec suivi dilatométrique du diamètre extérieur des conteneurs. La poudre étudiée est une alumine à grains fins ($G \simeq 0.35\mu\text{m}$)[†]. Les températures utilisées varient entre 1000 et 1200°C et les pressions entre 34 et 102 MPa. Les auteurs trouvent expérimentalement un exposant de contrainte égal à 2.1 (calculé en reliant la vitesse de densification à la pression appliquée (P) par une relation du type : $\dot{\rho} = B P^n$). Pour expliquer ces résultats ils proposent, à partir du modèle de ASHBY, un mécanisme de densification par diffusion contrôlée par les réactions d'interface. La comparaison de nos résultats avec ceux de McCOY *et col.* est intéressante à plusieurs titres : étude des cinétiques de densification, de l'exposant de contrainte, de la déformation du conteneur, et du rôle du conteneur.

12.1. Données expérimentales et simulation

Nous avons choisi de simuler par éléments finis, trois des cycles réalisés par les auteurs. Etant donné que la poudre utilisée est différente de celle que nous avons étudiée, nous avons effectué un léger ajustement : nous avons ajouté systématiquement 20 K à toutes les températures indiquées par McCOY *et col.* Compte tenu des énergies d'activation des lois de fluage, cela revient à multiplier les vitesses de fluage de la poudre par un facteur 2, ce qui est relativement faible étant donné le rôle important que peuvent avoir de faibles variations de taille de grain ou de contenu en impuretés. Le conteneur est en acier inoxydable 304L (les auteurs citent à la fois l'acier 304 (McCOY, 1985) et l'acier 316 (McCOY, 1987)). Il convient de ne pas négliger l'effet du conteneur pour l'étude de la densification, car celui-ci diminue les contraintes à l'intérieur de la poudre (*cf.* annexe 4). Etant donné que les différents conteneurs utilisés ont des dimensions assez semblables, nous n'avons effectué qu'un seul maillage (*cf.* figure 12-1). Il existe expérimentalement un vide entre le conteneur et le précompact poreux ; il est impossible de le modéliser et nous avons choisi de considérer que la poudre est parfaitement liée au conteneur (le diamètre utilisé pour la poudre est donc légèrement supérieur à celui qui est indiqué par les auteurs).

Les trois cycles étudiés sont les suivants (les températures indiquées sont celles imposées par les auteurs et non les températures ajustées) :

Cycle 1

temps	(mn)	0	50	180	330	450
pression	(MPa)	2	34	34	70	70
température	(°C)	20	20	1000	1000	1000

Cycle 2

temps	(mn)	85	50	225	390
pression	(MPa)	2	102	102	102
température	(°C)	20	20	1000	1000

Cycle 3

temps	(mn)	55	110	255	565	600	790	855	920
pression	(MPa)	0	34	34	34	102	102	102	102
température	(°C)	20	20	1040	1040	1040	1040	1137	1137

[†] Reynolds RC-HP-DBM

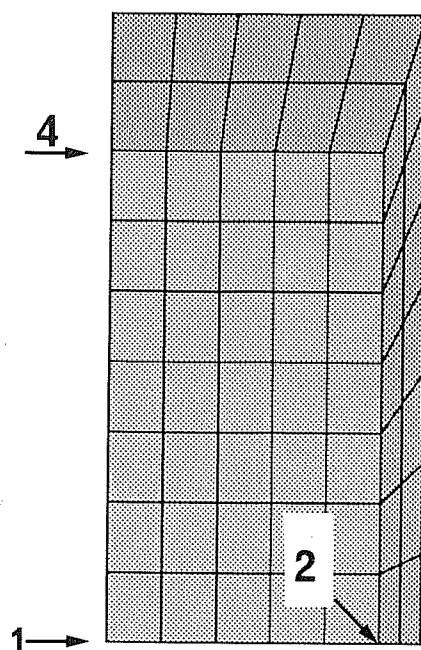


Figure 12-1

Maillage utilisé pour simuler les expériences de McCOY *et col.* : diamètre extérieur 25.36 mm, diamètre échantillon 22.22 mm, hauteur totale 50.91 mm, hauteur échantillon 39.94 mm.

12.2. Comparaison des cinétiques de densification

Les figures 12-2 à 12-4 comparent les cinétiques de densification mesurées par McCOY *et col.* aux cinétiques que nous avons simulées. La densité calculée que nous indiquons, est celle du nœud 1 (figure 12-1). Les cycles 1 et 3 sont bien reproduits ; dans le cas du cycle 2, la plus forte différence peut s'expliquer par le fait que le cycle sort notablement de notre domaine expérimental : faible température, densité élevée. Il existe toutefois un gradient de densité dans la pièce, celle-ci étant notablement plus faible dans la partie supérieure du conteneur (figure 12-5) ; on observe également un effet de coin marqué. Aucun élément de comparaison n'est fourni par McCOY *et col.*

Pour évaluer l'effet du conteneur sur la densification, nous avons effectué la simulation sur la poudre seule (*cf.* figures 12-6 et 12-7). On constate que la vitesse de densification est, dans ce cas, notablement plus élevée et que le raidissement du au conteneur n'est donc pas totalement négligeable. On notera également que l'écart entre les deux simulations est plus important que l'écart entre la simulation avec conteneur et les mesures expérimentales.

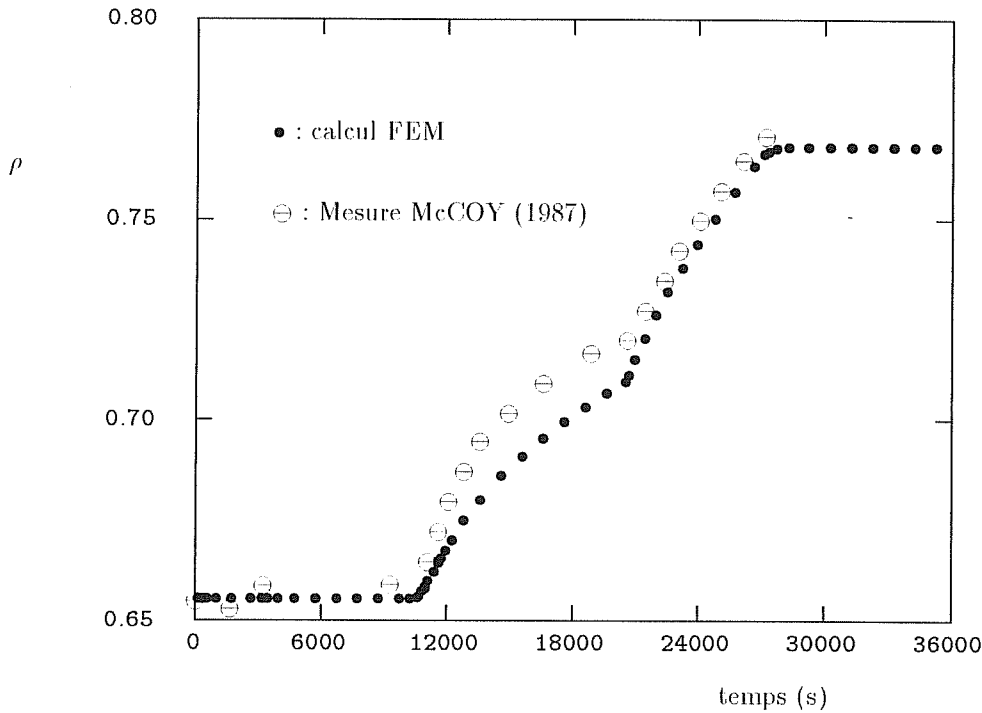


Figure 12-2
Cycle 1 : comparaison simulation/expérience

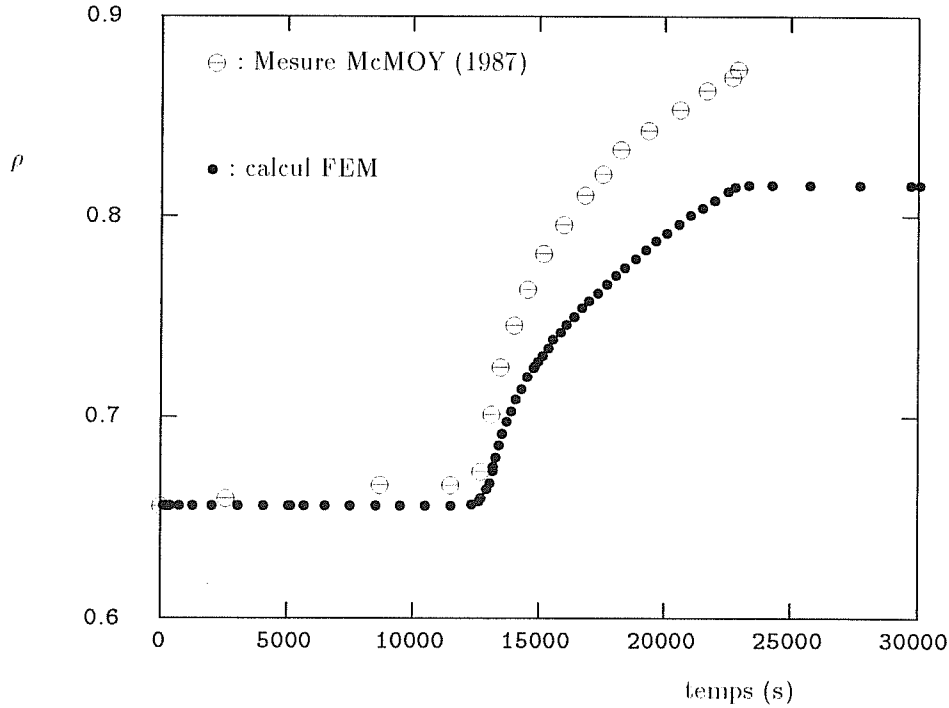


Figure 12-3
Cycle 2 : comparaison simulation/expérience

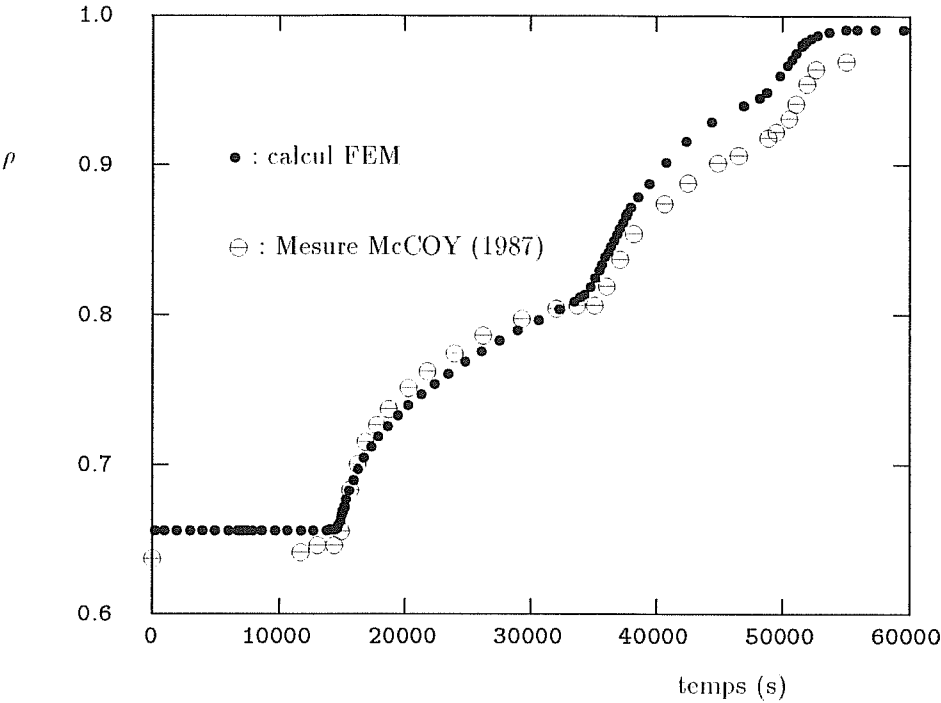


Figure 12-4
Cycle 3 : comparaison simulation/expérience

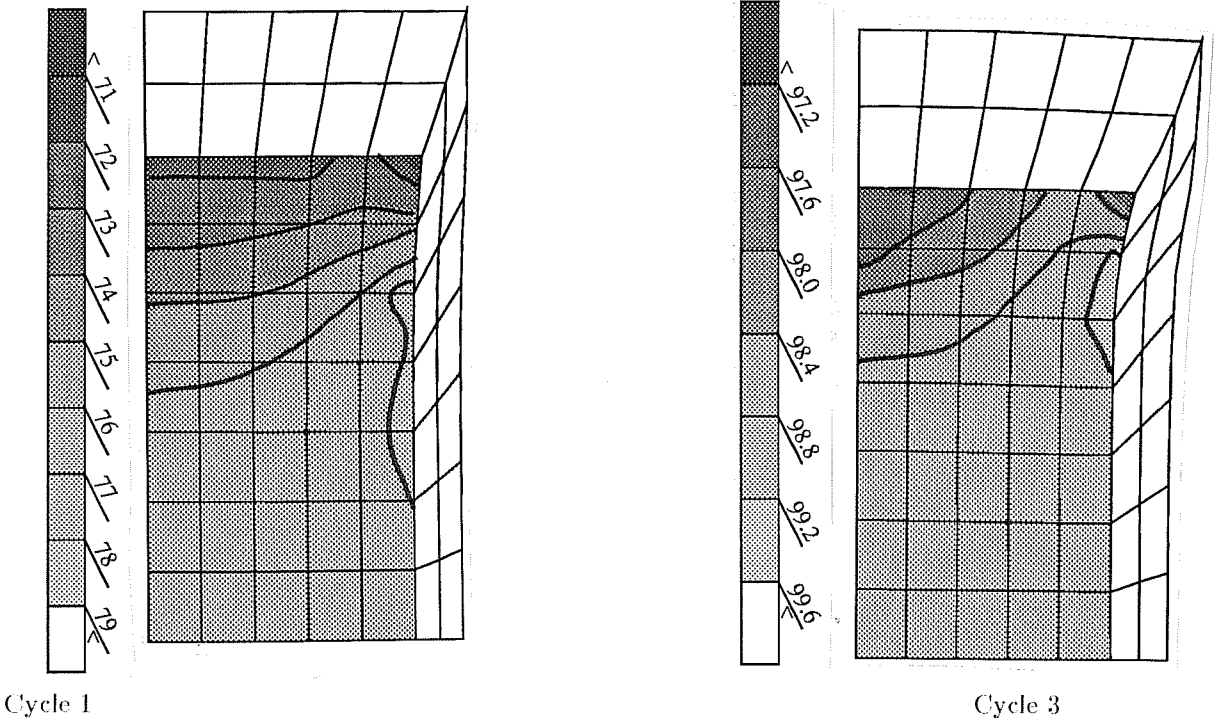


Figure 12-5
Cartes de densité (%) en fin de cycle

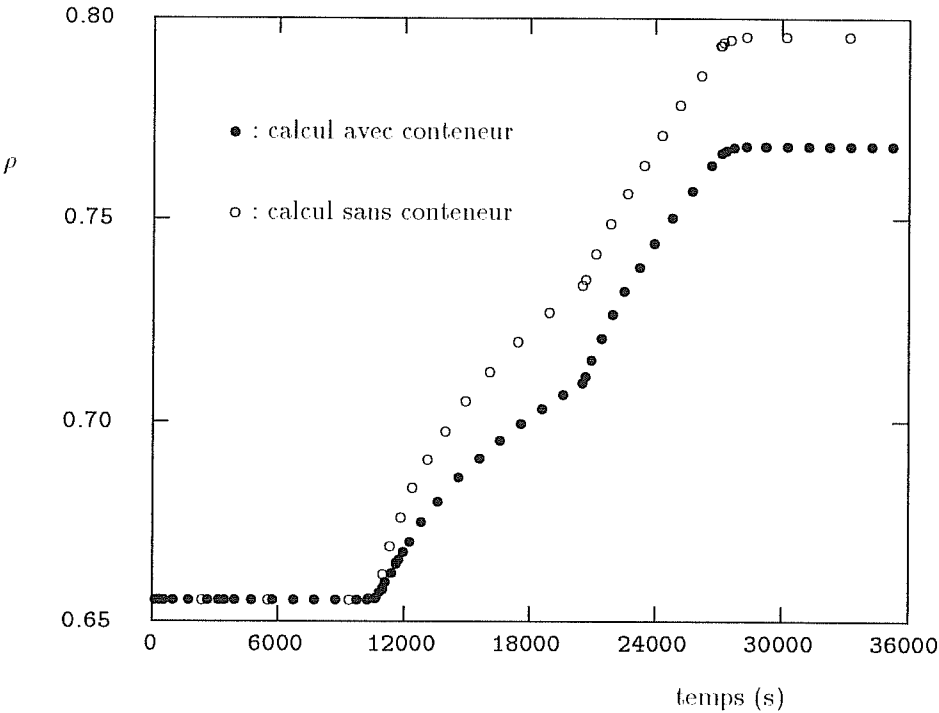


Figure 12-6
Cycle 1 : effet du conteneur

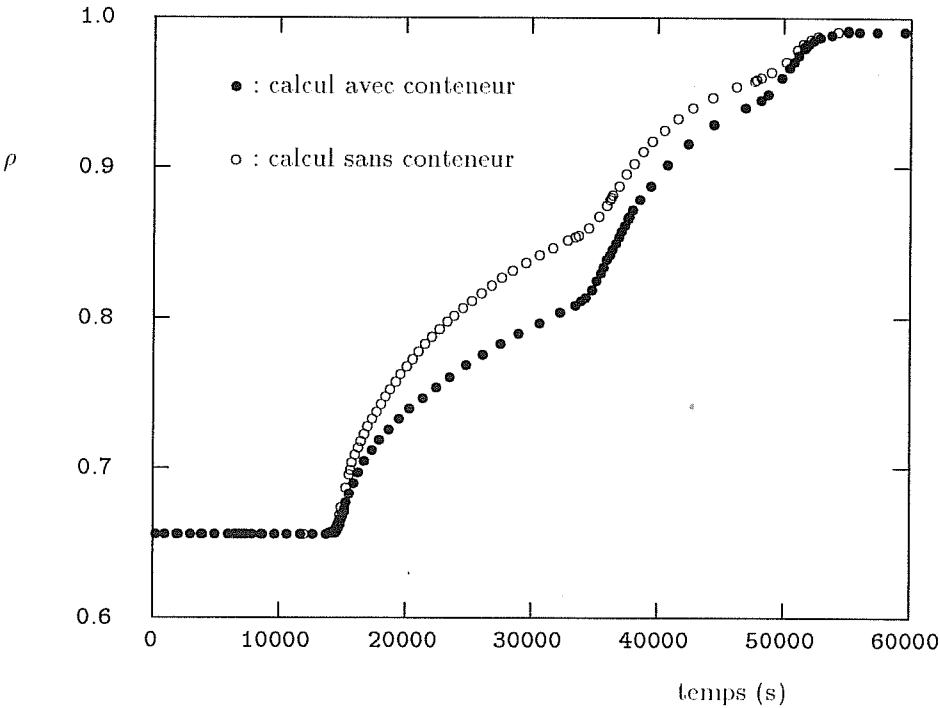


Figure 12-7
Cycle 3 : effet du conteneur

12.3. Déformation du cylindre poreux

Le cylindre poreux ne se déforme pas de manière isotrope durant le cycle de densification. La simulation numérique montre ainsi, que la vitesse de déformation radiale $\dot{\epsilon}_{rr}$ est plus importante que la vitesse de déformation axiale $\dot{\epsilon}_{zz}$. Cet effet a été également observé par McCOY *et col.*. Etant donné que le dilatomètre ne peut enregistrer que les déformations radiales, les auteurs (pour dépouiller leurs essais) supposent que la hauteur de l'échantillon H est reliée à son rayon R par la relation suivante :

$$\frac{H}{H_0} = \left(\frac{R}{R_0} \right)^k \quad (12-1)$$

où l'indice (0) représente l'état initial. Les différentes dimensions sont rapportées à la température initiale. Le coefficient k vaut donc :

$$k = \frac{\ln(H/H_0)}{\ln(R/R_0)} \quad (12-2)$$

k , évalué par McCOY *et col.* vaut environ 0.85. Nos calculs (effectués à partir des déplacements des nœuds se trouvant sur les axes de symétrie : i.e. 2 et 4) donnent les résultats suivants :

Cycle	k
1	0.73
2	0.82
3	0.84

Les valeurs relatives de k peuvent s'expliquer de la manière suivante (on pourra se reporter à l'annexe 4 qui détaille le rôle des différents paramètres sur la variation de k) :

- 1 — 2 augmentation de la pression et donc des contraintes : la loi de fluage de l'acier étant de la forme $\dot{\epsilon}_{eq} \propto [\sinh(\alpha\sigma_{eq})]^{7.4}$, l'aptitude à la déformation du conteneur augmente plus que celle de la poudre quand la pression augmente. La déformation est donc plus homogène si la pression est plus élevée.
- 1 — 3 effet de la température : l'énergie d'activation relative au fluage de l'acier est plus élevée (600 kJ.mol⁻¹) que celle de l'alumine (420 à 495 kJ.mol⁻¹) ; si la température augmente la raideur du conteneur diminuera plus vite que celle de la poudre.

12.4. Paramètres rhéologiques

McCOY *et col.* ont mesuré, en réalisant des sauts de pression, l'exposant de contrainte n de la loi de fluage en supposant : $\dot{\rho} = K(T, \rho) P^n$. Dans le cas du potentiel de GREEN (*cf.* annexe 2) cette relation est également vérifiée. Cependant il convient de ne pas négliger l'effet du conteneur lors de la détermination de n . Nous avons "mesuré" à partir de la simulation par éléments finis le coefficient n lors des sauts de pression ; nos résultats sont les suivants :

P (MPa)	n (apparent)
34 → 100	2.12
34 → 70	2.16
70 → 100	2.05
$\rho = 0.71, T = 1293 \text{ K}$	

Par ailleurs, les valeurs réelles de n sont les suivantes (équation 3-18 ; $\rho = 0.71 \rightarrow f = 17.9$) :

P (MPa)	$\sigma_{eq} = 3\sqrt{J}P$ (MPa)	n (réel)
34	431	1.63
70	830	1.46
100	1270	1.37
$T = 1293$ K		

Nous retrouvons donc bien les valeurs de n déterminées par McCoy *et col.* ; toutefois ces valeurs sont surestimées par rapport au coefficient caractérisant véritablement le matériau.

12.5. Conclusion

La simulation que nous avons effectuée est en bon accord avec les résultats expérimentaux de McCoy *et col.* : cinétique de densification, facteur k et coefficient n . Ce résultat est obtenu grâce à un faible ajustement des températures. On peut donc conclure que le modèle rhéologique déterminé sur l'alumine HR8 peut s'appliquer sans trop de difficultés aux expériences de McCoy *et col.* et que la simulation numérique rend bien compte des cycles de CIC réalisés par ces auteurs. La simulation numérique met également en évidence le fait que le conteneur, même s'il offre peu de résistance, peut influencer la déformation de la poudre : déformation non-isotrope et ralentissement de la densification. En outre, la présence d'un conteneur peut rendre difficile l'exploitation directe des résultats de dilatométrie destinés à déterminer la rhéologie de la poudre.

13. Eprouvettes entaillées

Dans les configurations testées en CIC, le tenseur des contraintes reste proche d'un état hydrostatique. Pour utiliser le modèle dans des conditions différentes, nous avons employé des éprouvettes entaillées réalisées dans des cylindres prédensifiés en pressage à chaud. Ce type d'éprouvette est directement inspiré par les expériences qui sont menées en traction sur les métaux (*cf.* par exemple NEEDLEMAN (1984)). Après usinage de l'entaille, l'éprouvette est replacée dans le four de pressage à chaud et comprimée. L'analyse au scanner à rayons X ainsi que des profils de microdureté permettent de déterminer les variations de la densité relative dans la pièce. Ces données peuvent alors être comparées avec les résultats du calcul par éléments finis.

13.1. Procédure expérimentale

• Géométrie et chargement

Les éprouvettes ont été réalisées avec la poudre HR8 dont le comportement est décrit au chapitre 5.. La figure 13-1 donne un exemple des éprouvettes que nous avons utilisées. Le rayon extérieur est de 15 mm, le rayon de la gorge est de 6.66 mm et le diamètre de la section la plus étroite est de 16.67 mm (*cf.* figure 13-2). Les éprouvettes ont différentes densités relatives et hauteurs initiales :

éprouvette	hauteur initiale (mm)	densité relative	hauteur finale (mm)	Δh (mm)
1	28.24	0.823	26.48	1.76
2	25.46	0.897	23.68	1.78
3	31.10	0.744	28.16	2.94
4	24.18	0.923	22.58	1.60

Tableau 13-1
Caractéristiques des éprouvettes entaillées utilisées

Les éprouvettes sont par la suite sollicitées de la manière suivante : chauffage du four jusqu'à une température de 1270 à 1310°C sans application de la charge. Celle-ci est appliquée une fois le palier de température atteint : la charge varie entre 7000 et 10000 N ; ces valeurs correspondent à une contrainte de 10 à 15 MPa sur un cylindre homogène de diamètre 30 mm. Nous utilisons le four de frittage sous charge décrit à l'annexe 3. Il convient de noter que compte tenu de l'épaisseur des échantillons (25 à 35 mm après compaction initiale), la mesure de température est plus incertaine que lors des essais rhéologiques utilisés pour déterminer les lois de comportement des matériaux (problème d'homogénéité de la zone chaude).

Observation au scanner

L'observation au scanner à rayons X (mesures réalisées au CNRS/LMA Marseille) permet de déterminer les cartes de densité dans la pièce. L'appareil (scanner médical) fournit une valeur (densité Hunzfield) comprise entre -1000 et +1000, qu'il convient de traduire en densité relative grâce à un étalonnage préalable sur des pièces de densité homogène. La relation entre la densité Hunzfield (HD) et la densité relative est linéaire (*cf.* figure 13-3) :

$$\rho = 0.5707 + 5.64 \cdot 10^{-4} \text{ HD} \quad (13 - 1)$$

Deux types de coupes ont été utilisés : coupe perpendiculaire à l'axe de symétrie (coupe axiale) et coupe parallèle à l'axe de symétrie (coupe sagittale). L'épaisseur de la coupe est de 3 mm, et l'image plane est définie par des pixels carrés de 1/2 mm de côté. Le bord des pièces ne peut être déterminé de façon précise puisque dans cette zone on passe progressivement de la densité de l'air à la densité de la pièce étudiée.

Microdureté

Une autre méthode pour mesurer les gradients de densité consiste à réaliser des profils de microdureté dans la pièce. Un étalonnage préalable sur des échantillons denses permet de corréler dureté et densité relative. Nous avons effectué des empreintes Vickers sous une charge de 2 kg. La taille minimale des empreintes est de l'ordre de $45\text{ }\mu\text{m}$. Cette dimension est suffisante pour que la mesure soit représentative de l'ensemble du matériau (pores et matière) : l'empreinte est en effet d'une taille bien supérieure à celle des pores. La densité relative est relié à la dureté Vickers (H_V) par la formule suivante (*cf.* figure 13-4) :

$$\rho = 0.629 + 1.769 \cdot 10^{-2} H_V^{(2\text{ kg})} \quad (13-2)$$

avec H_V en GPa.

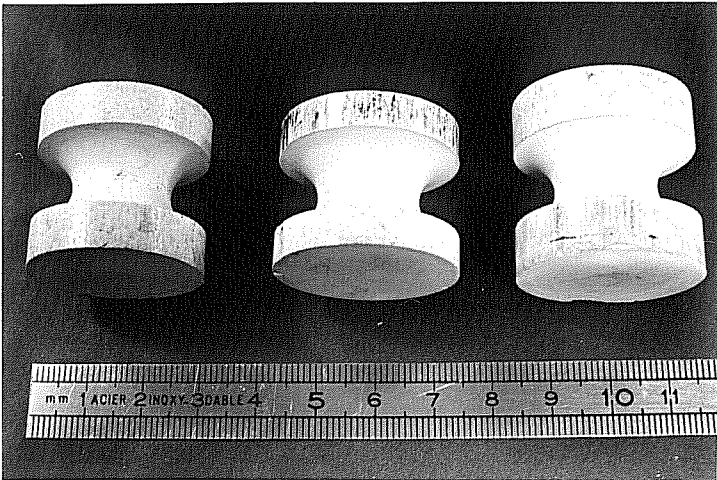


Figure 13-1
Eprouvettes entaillées

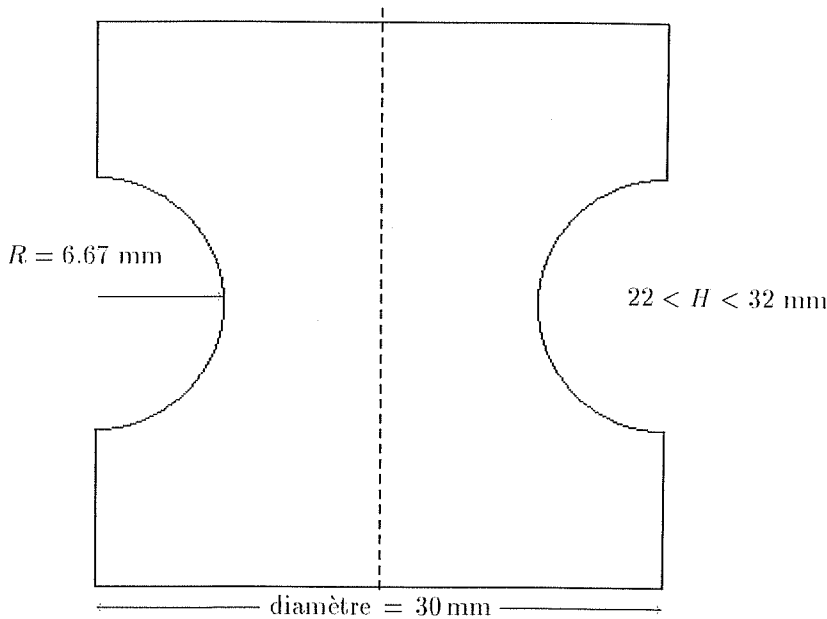


Figure 13-2
Géométrie des éprouvettes entaillées

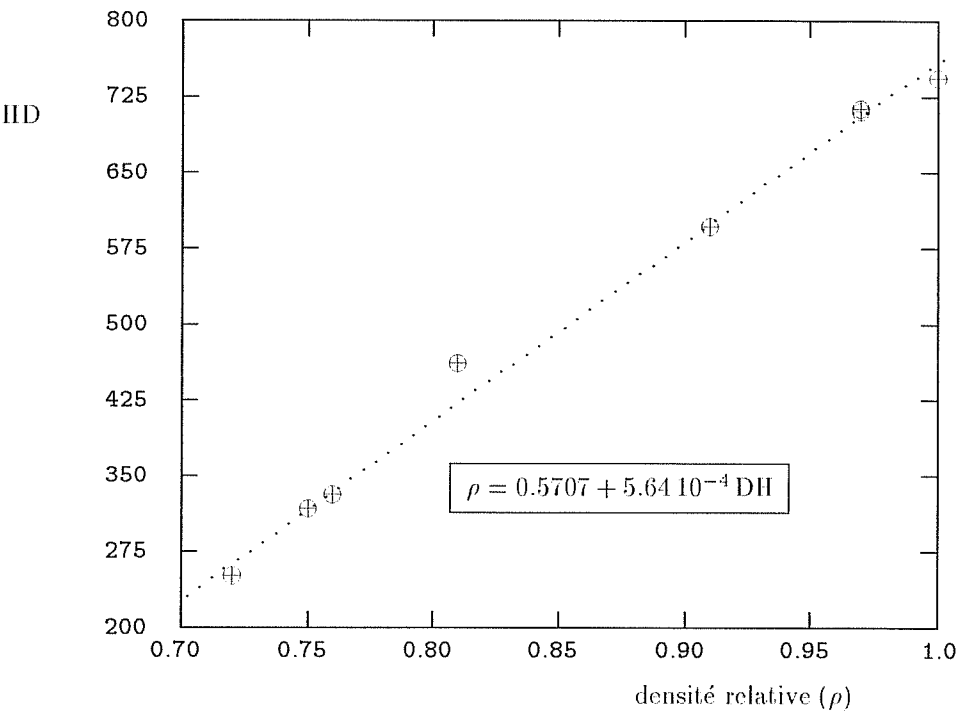


Figure 13-3

Relation entre la densité relative (ρ) et la densité Hunzfeld (HD) : (\oplus) données expérimentales, (...) lissage retenu.

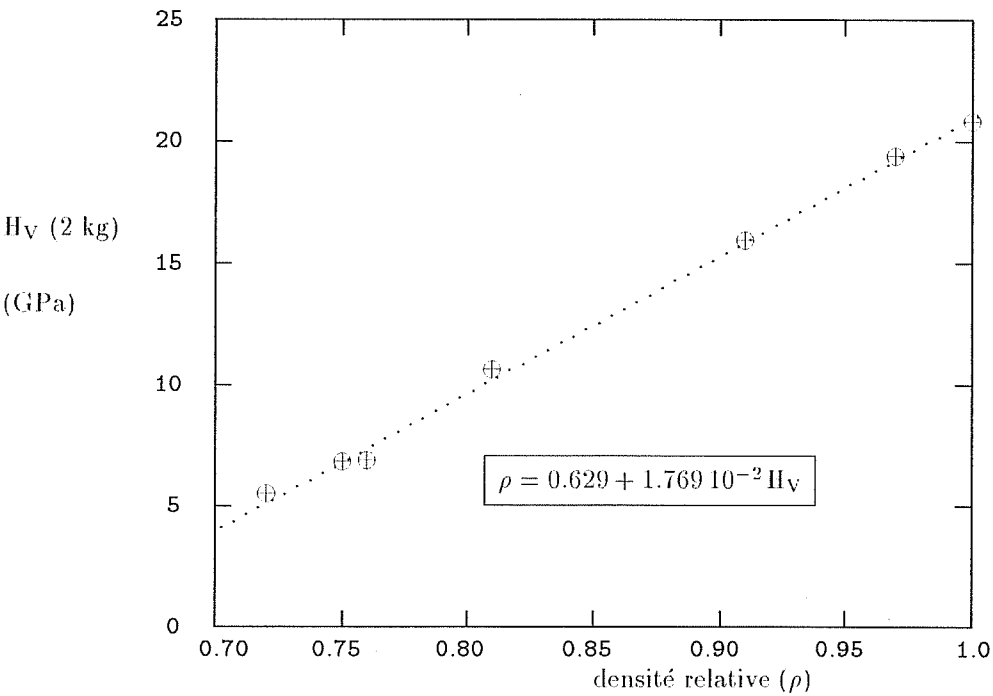


Figure 13-4

Relation entre la densité relative (ρ) et la dureté Vickers (H_V) : (\oplus) données expérimentales, (...) lissage retenu.

13.2. Comparaison expérience/calcul

Nous comparons ici les calculs de simulation avec les mesures de densité relative effectuées au scanner à rayons X et par microdureté. Seules les éprouvettes 1 et 3 ont pu être étudiées de façon satisfaisante. Les éprouvettes 2 et 4 sont initialement trop denses pour que des gradients de densités notables soient générés ; en outre une forte densité entraîne une absorption importante lors des examens au scanner et des empreintes de microdureté de petite taille : dans les deux cas les mesures deviennent donc imprécises. En outre l'examen avant essai des pièces montre qu'il existe un gradient vertical de densité dans la pièce 4 (3%) ; ce gradient est généré durant la précompaction en pressage à chaud (gradient de température...). Le calcul est effectué sur un quart de la structure. Sur la partie supérieure, la force et un déplacement selon Oz uniforme sont imposés. Le déplacement radial des nœuds se trouvant sur le diamètre extérieur est nul.

Les figures 13-5 à 13-9 comparent les profils de densité calculés et mesurés par scanner et microdureté pour les deux éprouvettes considérées. Les profils sont pris radialement dans l'entaille et dans les parties supérieures (tête), ainsi que verticalement selon l'axe de symétrie Oz . La figure 13-10 compare, selon une coupe sagittale, la carte de densité de l'éprouvette 3. De manière générale, on constate que les grandes tendances sont respectées : dans l'entaille la densité est plus élevée à l'extérieur de la pièce ; et on observe l'évolution inverse dans les têtes. Il faut toutefois noter que les mesures physiques sont relativement imprécises : les mesures scanner ne donnent pas rigoureusement les mêmes valeurs selon que l'on effectue une coupe axiale ou une coupe sagittale ; les mesures de microdureté sont assez dispersées. Notons qu'une variation de 3% en densité relative, correspond à une variation de la taille de l'empreinte de microdureté de $3\mu\text{m}$ (pour une dureté moyenne de 12 GPa). Il convient toutefois d'être assez optimiste puisque les valeurs données par le calcul et les mesures physiques ne diffèrent pas de plus de 3% (en densité relative) sur une variation globale maximale de 15%.

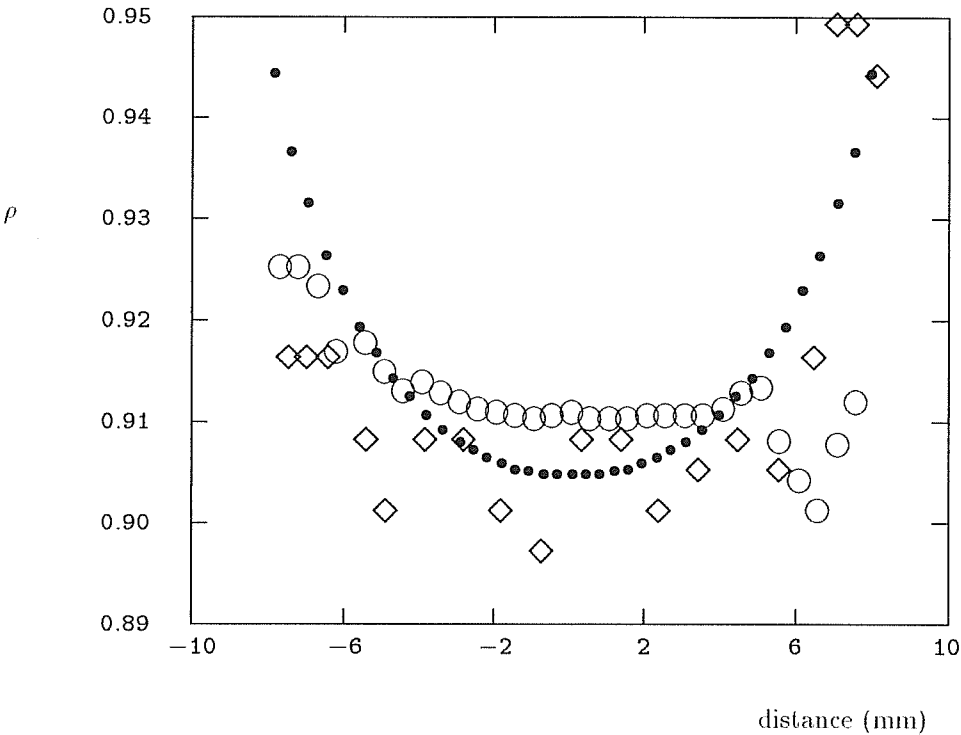


Figure 13-5

Eprouvette 1 : profil de densité dans l'entaille (● : calcul de simulation, ○ : mesure scanner, ◇ : mesure par dureté Vickers)

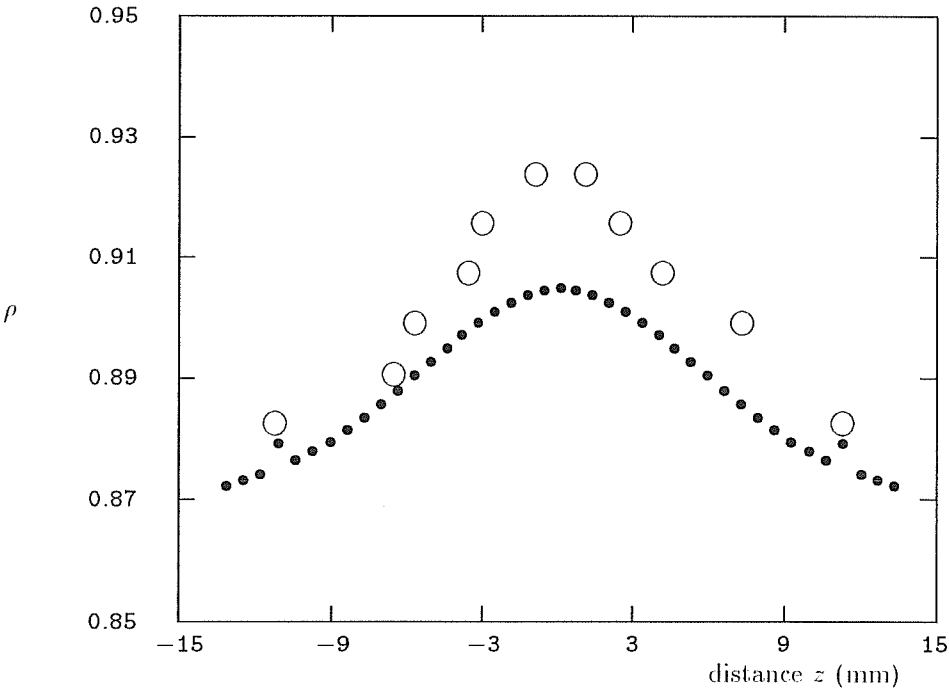


Figure 13-6

Eprouvette 1 : profil de densité sur l'axe de symétrie Oz (● : calcul de simulation, ○ : mesure scanner)

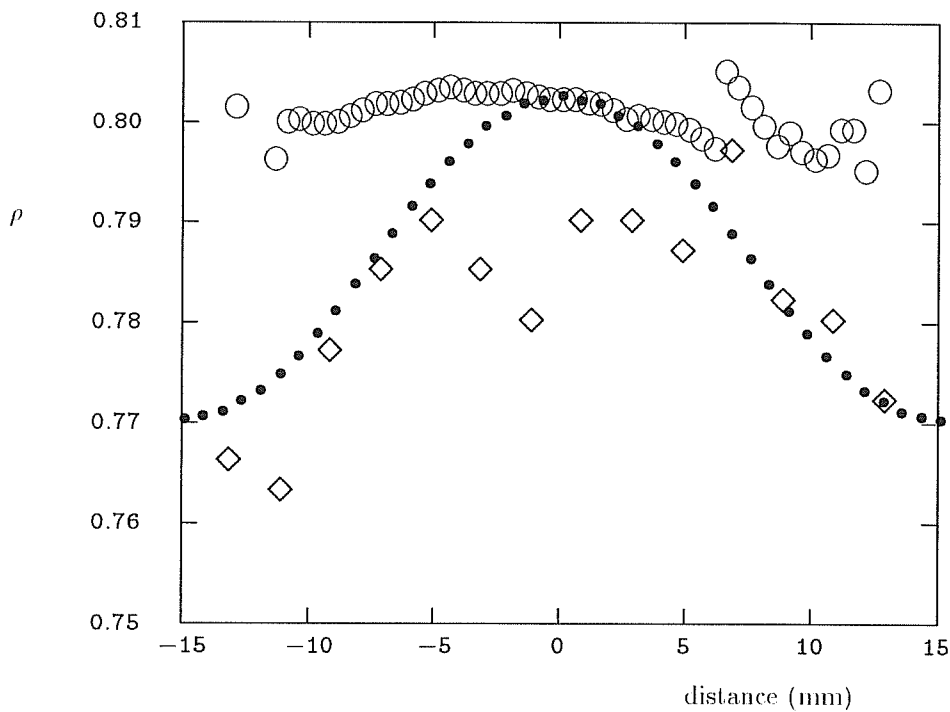


Figure 13-7

Eprouvette 3 : profil de densité dans la tête (partie haute) (● : calcul de simulation, ○ : mesure scanner, ◇ : mesure par dureté Vickers)

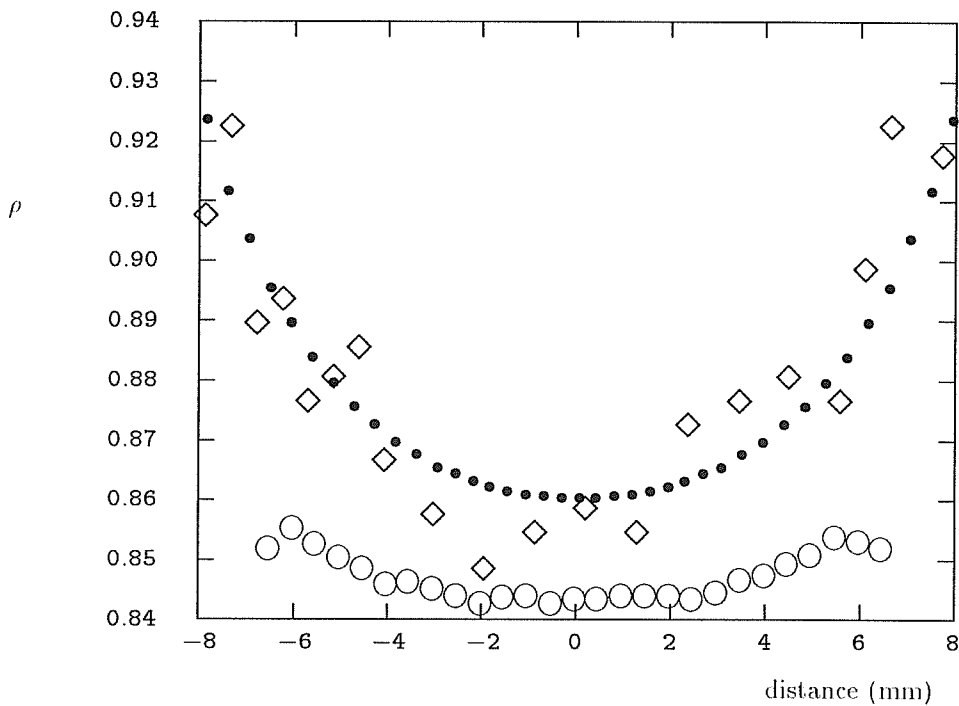


Figure 13-8

Eprouvette 3 : profil de densité dans l'entaille (● : calcul de simulation, ○ : mesure scanner, ◇ : mesure par dureté Vickers)

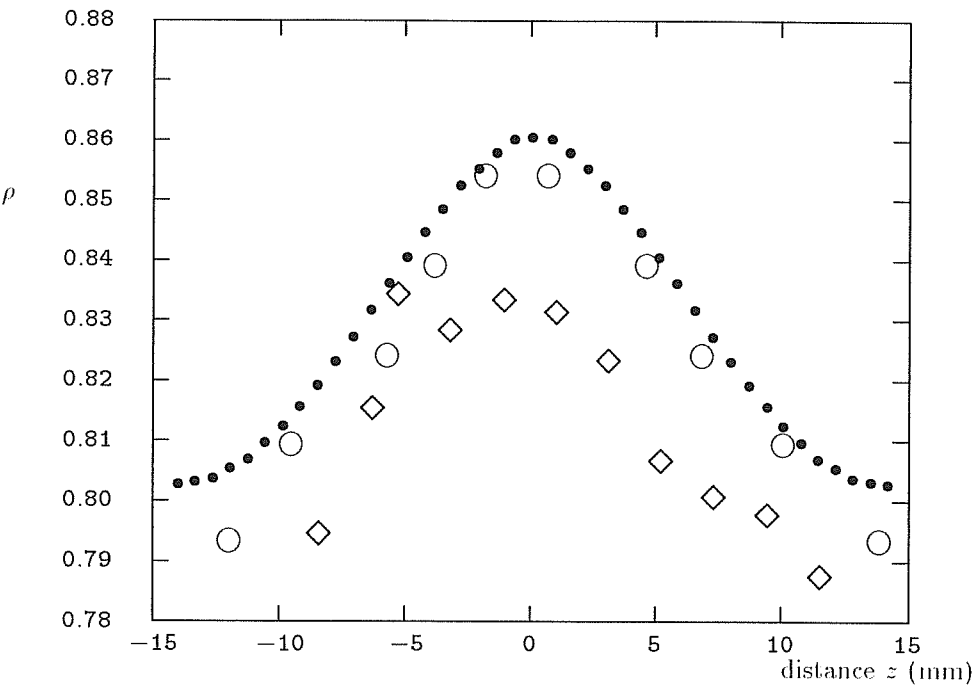


Figure 13-9

Eprouvette 3 : profil de densité selon l'axe Oz (• : calcul de simulation, ○ : mesure scanner, ◇ : mesure par dureté Vickers)

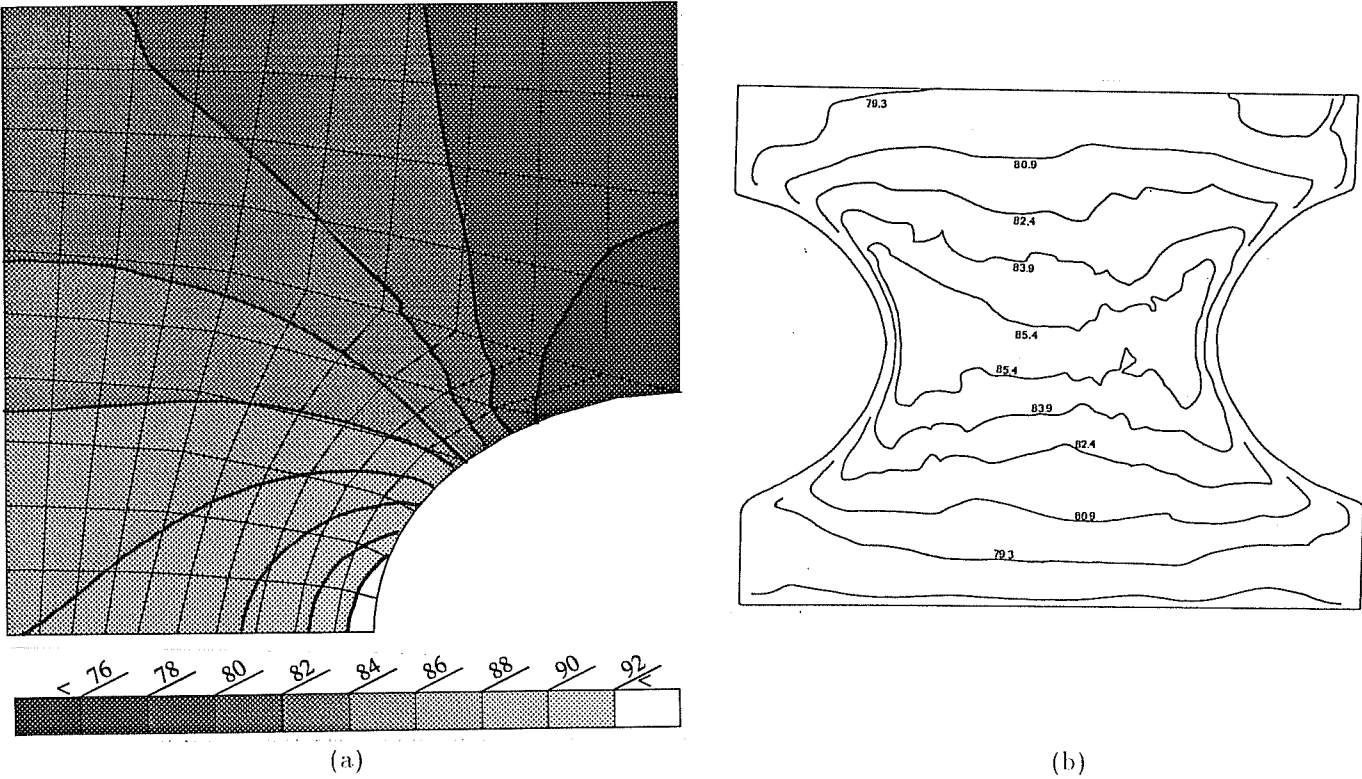


Figure 13-10

Carte des densités (%) (éprouvette 3) : (a) simulation numérique, (b) image scanner

13.3. Influence des paramètres rhéologiques sur la déformation des éprouvettes

Nous avons effectué des calculs de simulation simples pour étudier l'influence du paramètre n de la loi de fluage et du rapport f/c . Nous avons utilisé les hypothèses suivantes :

$$\begin{aligned} c &= 1 + 160(1 - \rho) \\ f &= \frac{c - 1}{\kappa} \\ \dot{\epsilon}_{eq} &= A\sigma_{eq}^n \end{aligned} \tag{13-3}$$

Les calculs (6 en tout) ont été effectués avec : $\kappa = 2, 8$ et $n = 1, 3, 9$. L'éprouvette a une hauteur totale de 30 mm (les autres caractéristiques sont celles de la figure 13-2). Comme le temps et la contrainte ont ici des valeurs relatives, nous comparons les différents calculs à variation de la hauteur (Δh) constante (ici 3 mm) (cf. figure 13-13). Nous constatons qu'à facteur κ fixé, l'augmentation de n engendre de plus forts gradients de densité relative. A n fixé, un facteur κ faible favorise l'apparition de forts gradients de densité. On remarquera également que quelques soient les valeurs de κ et n la densité est maximale sur les bords de l'entaille.

Il est également intéressant de comparer les différentes courbes $\Delta h = F(t)$ (cf. figures 13-11 et 13-12). Nous avons normalisé le temps en le divisant par la durée nécessaire pour obtenir une variation de hauteur de 3 mm. On constate que la vitesse de déformation décroît avec le temps puisque la contrainte équivalente diminue durant la densification. La vitesse décroît d'autant plus rapidement que l'exposant de contrainte n est élevé.

Les profils des contraintes (cisaillement et pression) dans la section la plus étroite de l'entaille sont représentés à la figure 13-14 après une variation de hauteur de 3 mm. Pour $\kappa = 2$, on constate que l'état des contraintes est homogène dans la plus grande partie de la section et qu'il augmente ensuite rapidement près du bord de l'entaille. Pour $\kappa = 8$, cette tendance est moins marquée ; toutefois le calcul montre que si on continue à déformer la pièce, on obtient la même tendance que dans le cas précédent. Une fois l'état homogène atteint, il existe peu de différences en fonction du paramètre n .

13.4. Conclusion

Les résultats que nous avons présentés dans ce chapitre sont une première tentative ayant pour but de réaliser des essais rhéologiques permettant de valider de façon plus fine que les tests de CIC les modèles rhéologiques du comportement des céramiques poreuses. Il nous semble intéressant de tenter de poursuivre ce genre d'essai en mettant l'accent sur les points suivants :

- Produire des préformes poreuses parfaitement homogènes en densité ; c'est à dire qu'il faut alors parfaitement maîtriser, sur de grandes distances, les gradients thermiques dans le four de pressage à chaud.
- Utiliser des préformes initialement très poreuses ($\rho = 0.75$) afin de générer des gradients de densité importants et de ce placer dans des conditions de mesure favorables (faible absorption des rayons X)
- Utiliser des géométries d'éprouvette différentes au lieu de faire varier la densité initiale
- Utiliser des matériaux ayant des comportements rhéologiques très différents : par exemple les composites à fibres tels que le mélange $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiC}_w$ que nous avons étudié.

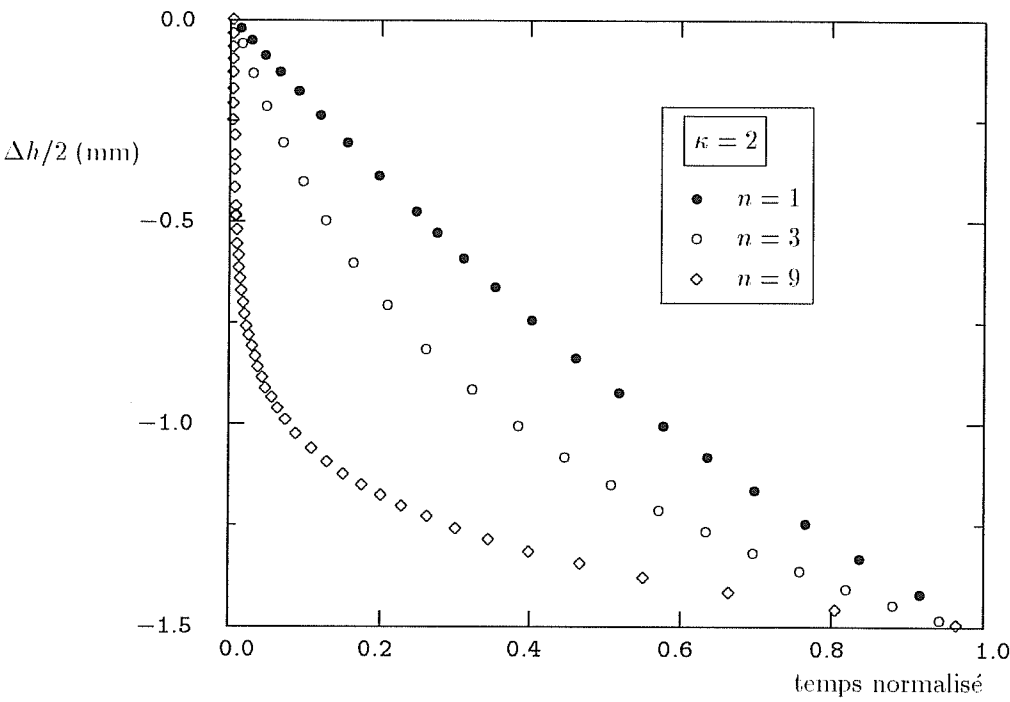


Figure 13-11

Variation de la hauteur de éprouvettes entaillées en fonction du temps pour différentes valeurs de n avec $\kappa = 2$.

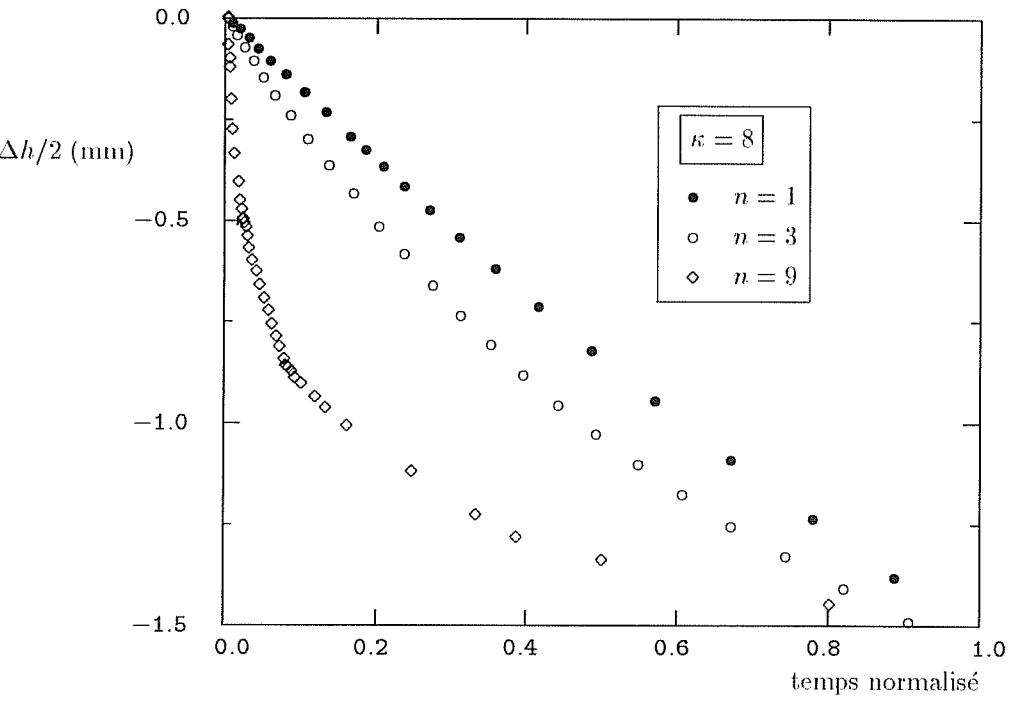


Figure 13-12

Variation de la hauteur de éprouvettes entaillées en fonction du temps pour différentes valeurs de n avec $\kappa = 8$.

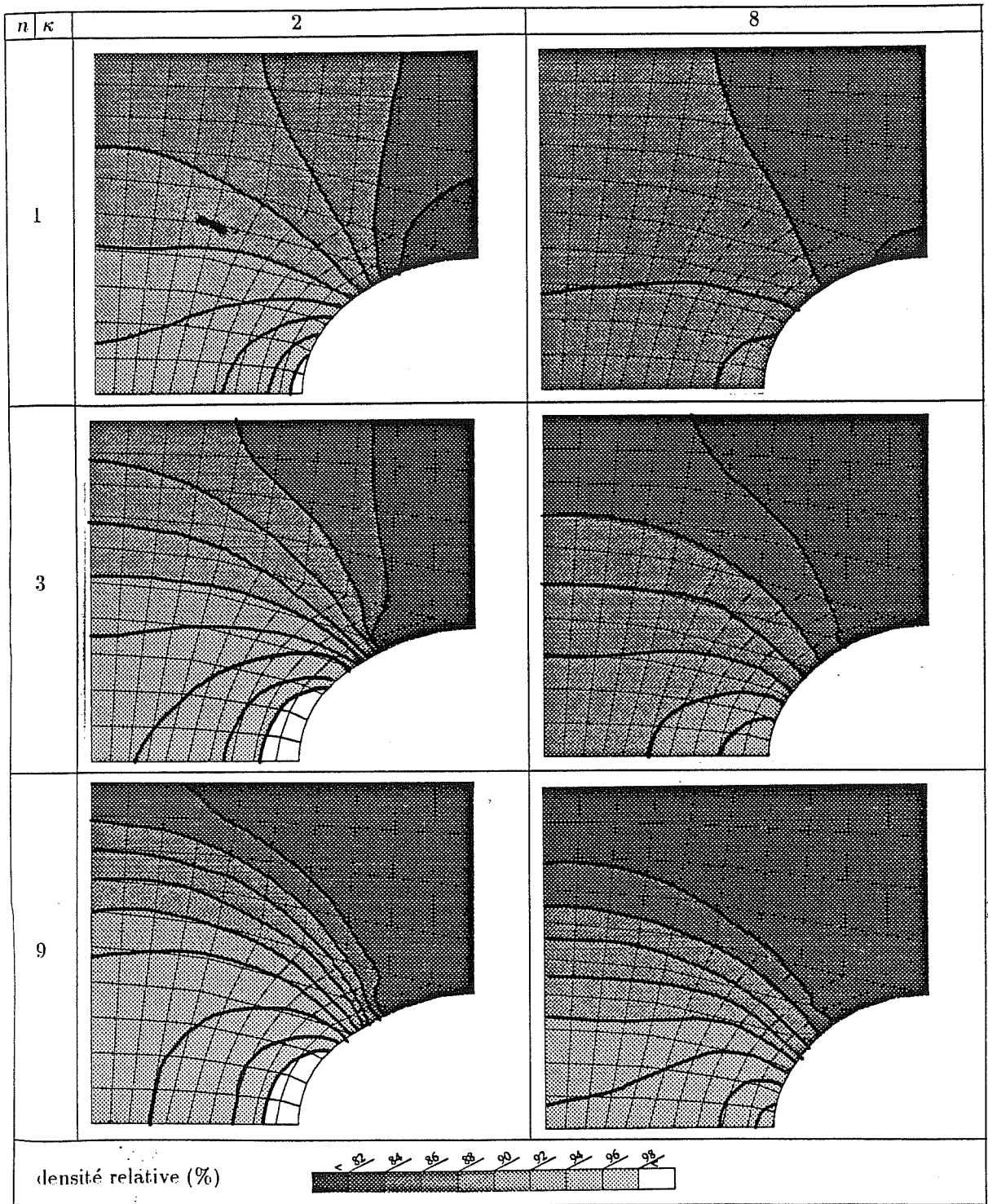


Figure 13-13
Comparaison des cartes de densité à $\Delta h = 3$ mm pour différentes valeurs de n et κ

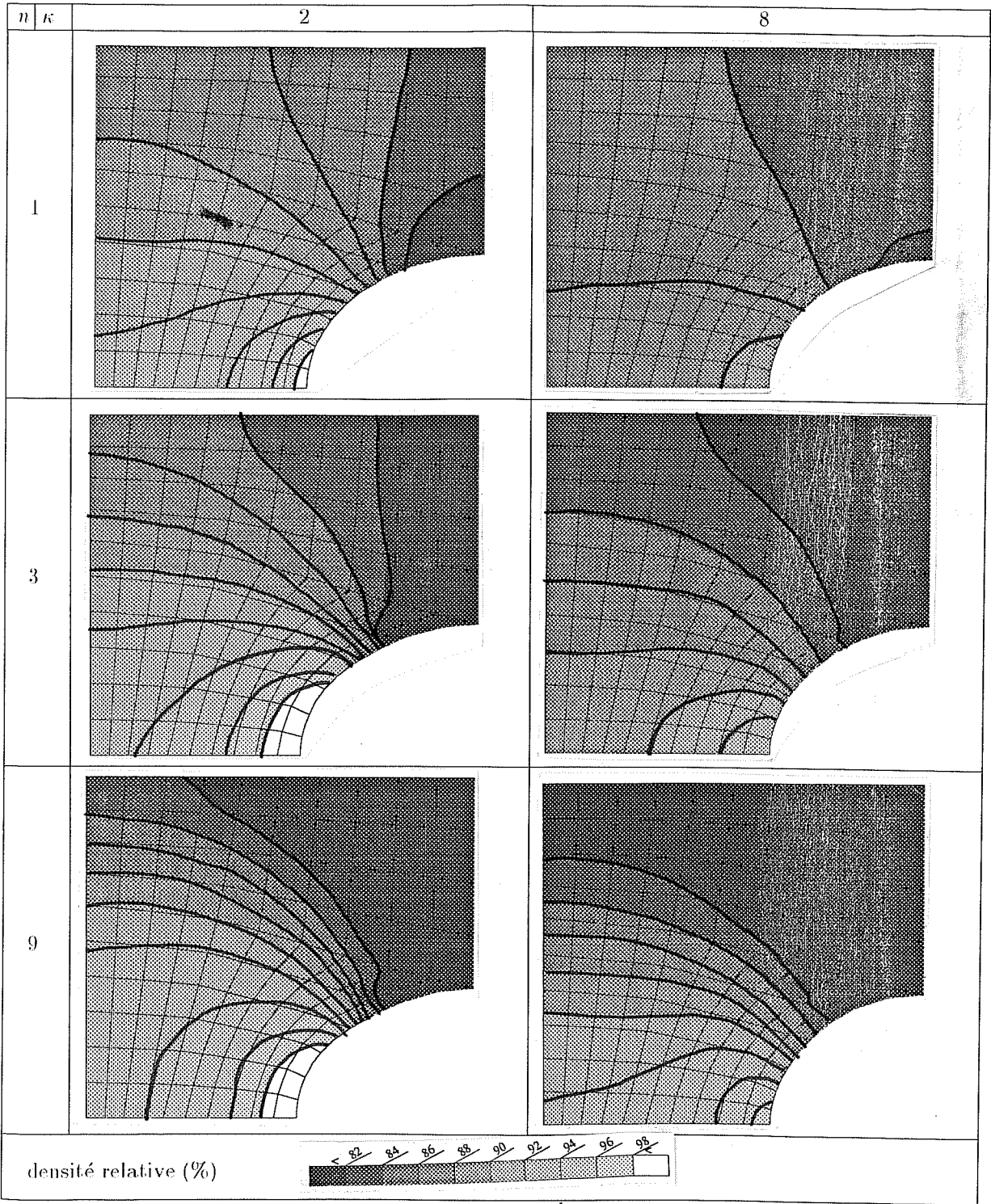
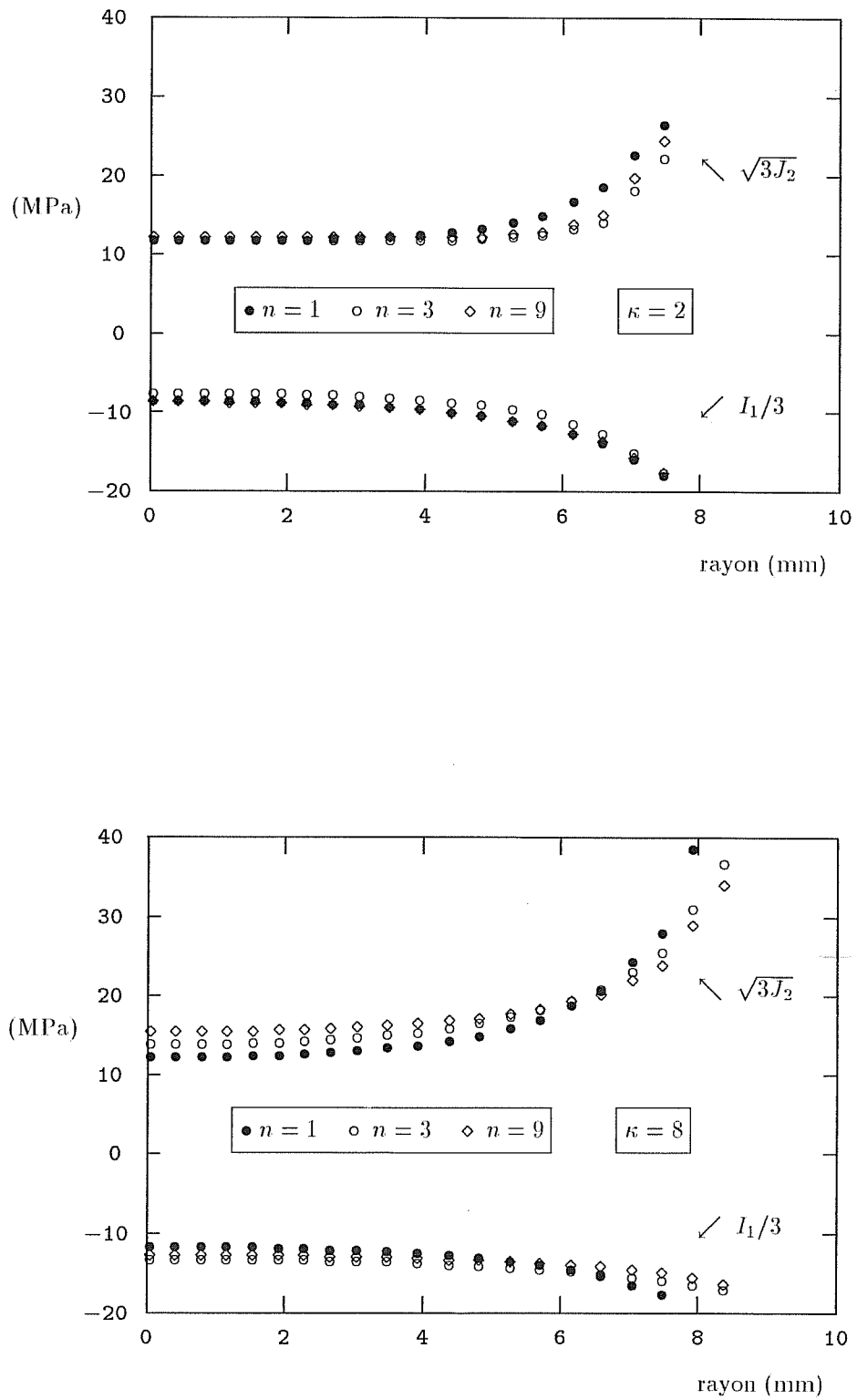


Figure 13-13
Comparaison des cartes de densité à $\Delta h = 3$ mm pour différentes valeurs de n et κ

**Figure 13-14**

Profils de contraintes (cisaillement et pression) dans la section minimale de l'entaille pour $\kappa = 2$ et $\kappa = 8$.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Nous avons, dans ce mémoire, étudié la rhéologie des poudres céramiques poreuses. La première partie est consacrée à l'étude des concepts qui permettent l'interprétation des essais mécaniques ainsi que la simulation des opérations de mise en forme. A l'heure actuelle seules les descriptions macroscopiques (*i.e.* fondées sur la mécanique des milieux continus) peuvent être raisonnablement utilisées pour modéliser le comportement des matériaux poreux soumis à des sollicitations thermo-mécaniques complexes. Les descriptions de type microscopique ne semblent pas pouvoir être employées, actuellement, pour décrire une structure complexe : elles fournissent cependant des éléments de réflexion pouvant aider à l'interprétation des essais rhéologiques. La principale limitation des approches microscopiques réside dans les hypothèses simplificatrices qu'il est nécessaire de faire pour mener à bien les différents calculs.

Dans le cas des céramiques fines, la taille de grain joue un rôle important sur les cinétiques de déformation ainsi que sur les propriétés d'emploi. Il est donc important de contrôler et de prévoir l'évolution de la microstructure durant la mise en forme. Dans ce but, nous avons proposé un modèle de croissance granulaire couplée à la déformation qui peut être utilisé dans tous les cas de sollicitations thermo-mécaniques. Les observations en microscopie électronique à transmission semblent pouvoir valider les hypothèses de base du modèle : *i.e.* présence de défauts cristallins créés durant la déformation et servant de moteur à la croissance.

La plus grande partie de l'étude expérimentale a porté sur un matériau modèle : l'alumine. La facilité d'emploi de ce matériau (manutention, température de frittage, observation...) ainsi que les nombreuses données bibliographiques nous ont permis de mettre au point les techniques de préparation des conteneurs de CIC et de définir le protocole expérimental. Cette étude préliminaire nous a alors permis d'aborder des matériaux à caractère industriel : le diborure de titane et un composite $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ renforcé par des whiskers de carbure de silicium.

L'étude expérimentale de divers matériaux céramiques a permis d'obtenir les fonctions c et f respectivement caractéristiques des comportements en cisaillement et densification. Ces valeurs sont très différentes de celles obtenues sur les poudres métalliques ; ces différences pourraient provenir de la structure des matériaux poreux : les poudres métalliques sont constituées principalement par des sphères qu'il faut déformer pour densifier le produit, alors que les poudres céramiques fines sont constituées par des agglomérats qui glissent les uns sur les autres lors de la déformation. L'ajout de fibres (whiskers) dans les produits poreux semble fortement diminuer leur aptitude à la densification.

La dernière partie de ce travail est consacrée à l'étude de la mise en forme proprement dite. En comparant les résultats de calcul avec les pièces obtenues expérimentalement, nous avons pu valider l'approche théorique et expérimentale proposée dans les deux premières parties. Un des points importants que nous avons voulu mettre en évidence, est le fait que le conteneur ne doit pas être négligé sans précaution comme cela est souvent fait dans la littérature. L'utilisation du modèle dans le cas du diborure de titane a également montré que celui-ci pouvait être raisonnablement utilisé pour mettre au point des cycles de CIC ainsi que des géométries de conteneurs dans les cas où l'on cherche à produire des pièces complexes saines.

Les perspectives de ce travail nous semblent assez larges. Le modèle pourrait être

utilisé pour simuler le comportement en frittage naturel de pièces de grandes dimensions (contraintes résiduelles, gradients thermiques...) ou des pièces composites (co-frittage de différentes céramiques, réalisation d'insert...). Il pourrait être également intéressant d'étudier les conditions de flambement des capsules de CIC en fonction des caractéristiques rhéologiques de la poudre et du conteneur. Enfin, il apparaît que les essais rhéologiques nécessaires pour établir les paramètres des modèles sont très nombreux ; la procédure expérimentale est longue et d'autant plus délicate que les matériaux étudiés sont fortement réfractaires. Ces problèmes constituent un large frein au développement et à l'utilisation des modèles que nous avons utilisés dans ce travail. Il conviendrait, par exemple, de définir des critères permettant de connaître rapidement les fonctions c et f selon le type de matériau étudié. Ces critères pourraient être fondés sur des règles empiriques et sur une description microscopique de l'empilement des poudres et de leur morphologie.

ANNEXES

Annexe 1 : nomenclature

On trouvera dans cette annexe la liste des symboles mathématiques les plus couramment utilisés, ainsi que leur signification. Dans la mesure du possible nous avons essayé de garder tout au long du texte la même signification à chaque symbole.

• Indices et exposants :

(\sim)	indique un tenseur
$(\vec{})$	indique un vecteur
$(\dot{})$	incrémentation ou dérivée par rapport au temps : d/dt
cic	compaction isostatique à chaud
$diff$	diffusion
eff	effectif
eq	équivalent
f	final
i	initial
irr	irréversible
ref	référence
x, y, z	coordonnées cartésiennes
r, θ, z	coordonnées cylindriques
r, θ, φ	coordonnées sphériques

• Opérateurs :

div	divergence
\overrightarrow{grad}	gradient
signe	signe(x) = -1 si $x \leq 0$; signe(x) = 1 si $x \geq 0$
Tr	trace : $Tr(\tilde{a}) = \sum_k a_{kk}$
$\langle . \rangle$	$\langle x \rangle = 0$ si $x \leq 0$; $\langle x \rangle = x$ si $x \geq 0$

• Scalaires :

■ symboles romains :

b_b	norme du vecteur de Burgers (m)
c	coefficient du modèle de GREEN (—)
C	coefficient tenant compte du réarrangement dans la poudre (—)
d	densité apparente (kg/m ³)
d_{th}	densité théorique (kg/m ³)
D_b	coefficient de diffusion au joint de grain (m ² s ⁻¹)
D_v	coefficient de diffusion en volume (m ² s ⁻¹)
E	module d'Young (MPa)
\bar{f}	coefficient du modèle de GREEN (—)
\bar{f}	porosité $\bar{f} = 1 - \rho$ (—)

G	taille de grain (m)
HD	Densité Hunzfield (—)
H_V	Dureté Vickers (GPa)
I_1	premier invariant du tenseur des contraintes (MPa)
I'_1	premier invariant du tenseur des contraintes apparentes (MPa)
J_2	deuxième invariant du tenseur des contraintes (MPa)
k_B	constante de Boltzman ($1.38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$)
m	exposant de taille de grain (croissance granulaire normale) (—)
n	exposant de contrainte (—)
p	déformation plastique cumulée (—)
p	exposant de taille de grain (loi de fluage) (—)
P_i	puissance des efforts intérieurs (W/m^3)
P_f	pression de frittage (MPa)
R_p	rayon de courbure de la porosité (m)
t	temps (s)
T	température (K ou °C)

■ symboles grecs :

α	coefficient de dilatation thermique (K^{-1})
α_i	variables internes
δ_b	épaisseur de joint de grain (m)
ϵ	déformation (—)
$\dot{\epsilon}$	vitesse de déformation (s^{-1})
ϵ_{eq}	déformation équivalente (—)
$\dot{\epsilon}_{eq}$	vitesse (incrément) de déformation équivalente (s^{-1})
γ_b	énergie de joint de grain (Jm^{-2})
γ_s	énergie de surface (Jm^{-2})
η_i	entropie spécifique irréversible (J/K.kg)
λ	coefficient de Lamé (MPa)
μ	module de cisaillement (MPa)
ν	coefficient de Poisson (—)
ν_a	coefficient de Poisson apparent (—)
Ω	potentiel plastique ou visco-plastique
Ω_v	volume des lacunes (m^3)
Ω_m	volume d'une molécule (m^3)
ϕ	énergie libre spécifique (J/kg)
ψ	angle diédral (—)
Ψ	puissance spécifique dissipée (W/kg)
ρ	densité relative (—)
σ	contrainte (MPa)
σ_{eq}	contrainte équivalente (MPa)
τ_{eq}	contrainte équivalente apparente (MPa)

● Vecteurs :

\vec{q}	flux de chaleur (W/m^2)
-----------	------------------------------------

• Tenseurs :

$\dot{\tilde{\epsilon}}$	déviateur du tenseur des vitesses de déformation (s^{-1})
$\tilde{\zeta}_e$	tenseur des déformations élastiques (—)
$\dot{\tilde{\epsilon}}$	tenseur des vitesses de déformations (s^{-1})
\tilde{s}	déviateur du tenseur des contraintes (MPa)
$\tilde{\sigma}$	tenseur des contraintes (MPa)
$\tilde{\tau}$	tenseur des contraintes apparentes (MPa)

Annexe 2 : Application du modèle de GREEN aux chargements classiques

Nous calculons ici les expressions donnant les vitesses de densification et de déformation ainsi que la contrainte équivalente, dans les cas simples de CIC, pressage à chaud et forgeage. Nous utilisons le modèle de GREEN avec une loi de fluage de Norton-Hoff. Nous avons donc :

$$\begin{aligned}\dot{\epsilon}_{eq} &= A \tau_{eq}^n \\ \tau_{eq} &= 3cJ_2 + fI_1'^2 \\ \dot{\epsilon}_{vp} &= \rho A \tau_{eq}^{n-1} \left(\frac{3}{2} c\bar{s} + fI_1' \bar{l} \right)\end{aligned}\tag{A2-1}$$

De plus nous nous plaçons dans une configuration axisymétrique.

- Cas de la CIC

Le tenseur des contraintes est égal à :

$$\tilde{\sigma} = -P_{cic} \bar{l}\tag{A2-2}$$

La contrainte apparente équivalente vaut :

$$\tau_{eq} = 3\sqrt{f} |P_{cic} + P_f|\tag{A2-3}$$

La vitesse de densification vaut donc :

$$\dot{\rho} = A \rho^2 \left(3\sqrt{f} \right)^{n+1} |P_{cic} + P_f|^n\tag{A2-4}$$

La vitesse de déformation vaut :

$$\dot{\epsilon}_{rr} = \dot{\epsilon}_{\theta\theta} = \dot{\epsilon}_{zz} = -\frac{\dot{\rho}}{3\rho} = A \rho 3^n \sqrt{f}^{n+1} |P_{cic} + P_f|^n\tag{A2-5}$$

- Cas du forgeage

Le tenseur des contraintes est égal à :

$$\tilde{\sigma} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix}\tag{A2-6}$$

La contrainte apparente équivalente vaut :

$$\tau_{eq} = \sqrt{c\sigma_{zz}^2 + f(\sigma_{zz} - 3P_f)^2}\tag{A2-7}$$

La vitesse de déformation vaut donc :

$$\begin{aligned}\dot{\epsilon}_{rr} &= \rho A \tau_{eq}^{n-1} ((f - c/2)\sigma_{zz} - 3fP_f) \\ \dot{\epsilon}_{\theta\theta} &= \dot{\epsilon}_{rr} \\ \dot{\epsilon}_{zz} &= \rho A \tau_{eq}^{n-1} ((c + f)\sigma_{zz} - 3fP_f)\end{aligned}\tag{A2-8}$$

La vitesse de densification vaut :

$$\dot{\rho} = 3\rho^2 A \tau_{eq}^{n-1} f (3P_f - \sigma_{zz})\tag{A2-9}$$

- Cas du pressage à chaud

Le tenseur des contraintes est égal à :

$$\tilde{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{rr} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{\theta\theta} = \sigma_{rr} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{A2} - 10)$$

La contrainte σ_{rr} est inconnue et ne peut être calculée que par application du modèle. On a en effet $\dot{\epsilon}_{rr} = \dot{\epsilon}_{\theta\theta} = 0$; donc :

$$\sigma_{rr} = \frac{(c - 2f)\sigma_{zz} + 6fP_f}{c + 4f} \quad (\text{A2} - 11)$$

La contrainte apparente équivalente vaut alors :

$$\tau_{eq} = \sqrt{\frac{9fc}{c + 4f}} |\sigma_{zz} - P_f| \quad (\text{A2} - 12)$$

La vitesse de densification vaut donc :

$$\dot{\rho} = \rho^2 A \left(\frac{9cf}{c + 4f} \right)^{n+1/2} |\sigma_{zz} - P_f|^{n-1} (\sigma_{zz} - P_f) \quad (\text{A2} - 13)$$

La vitesse de déformation vaut :

$$\dot{\epsilon}_{zz} = -\frac{\dot{\rho}}{\rho} \quad (\text{A2} - 14)$$

- Note

Si $c \gg f$ l'équation A2-13 est équivalente à l'équation A2-4 obtenue dans le cas de la CIC. On a en effet :

$$\frac{9cf}{c + 4f} \sim 9f \quad (\text{A2} - 15)$$

Dans le cas du forgeage, la vitesse de déformation axiale vaut :

$$\dot{\epsilon}_{zz} \simeq \rho A c^{n+1/2} |\sigma_{zz}|^n \quad (\text{A2} - 16)$$

Le pressage à chaud est donc caractéristique du coefficient f , et le forgeage du coefficient c .

Annexe 3 : Techniques expérimentales

Essais rhéologiques : expérimentation et interprétation

Il n'est pas possible de suivre en continu les déformations des poudres durant l'opération de compaction isostatique à chaud ; il existe toutefois certains dispositifs permettant de mesurer la vitesse de déformation des conteneurs : dilatomètre interne, courants de Foucault. ... Notons que le conteneur d'encapsulation peut avoir un effet non négligeable sur la cinétique de densification (*cf.* chapitre 12.), et que l'on mesure alors non pas la vitesse de déformation de la poudre soumise à la pression extérieure, mais celle de l'ensemble poudre—conteneur soumis à un état de contrainte souvent complexe. On observe d'ailleurs qu'un tube cylindrique, n'a pas de même retrait radialement et axialement (McCOY, 1985), ce qui traduit le fait que la poudre n'est pas soumise à un état de contrainte hydrostatique (*cf.* annexe 4).

Nous avons donc effectué des essais rhéologiques simples sur la poudre seule pour déterminer les paramètres des équations constitutives. Les modèles, ainsi ajustés, sont appliqués aux cas des cycles de CIC sur des pièces complexes. La comparaison entre les formes finales calculées et mesurées permet de valider la loi de comportement avec des expériences totalement indépendantes de celles qui ont permis de déterminer les paramètres du modèle.

Les essais rhéologiques simples sont :

- le pressage à chaud
- le forgeage
- le frittage naturel

Le frittage naturel est un essai sans application de contrainte externe. Durant la pressage à chaud et le forgeage on applique une contrainte ; la différence entre les deux essais réside dans le fait que la déformation radiale (éprouvette cylindrique) est nulle en pressage à chaud (l'échantillon étant maintenu par les parois de la matrice), alors qu'elle est libre en forgeage (ou essai de fluage sur un matériau poreux).

Le frittage naturel est réalisé dans un four sous vide ($10^{-4} - 10^{-6}$ Torr). Nous utilisons des compacts pressés à froid qui sont maintenu un certain temps dans le four, puis retirés pour mesurer leur densité.

Le pressage à chaud et le forgeage sont réalisés dans un four sous vide (10^{-3} Torr) en utilisant des pistons et des matrices en graphite. Une feuille de papier graphite est introduite entre la matrice et les pistons, ce qui permet à la fois de faciliter le glissement (lubrification) et de protéger la matrice. La charge est appliquée par une presse hydraulique et mesurée par une cellule de charge placée entre la presse et les pistons. La température est mesurée par un thermocouple (Pt/Rh 0/10 ou 6/30) placé à 5 mm au-dessus de l'échantillon (*cf.* figure A3-1). Le thermocouple est protégé par une gaine d'alumine. Le déplacement de l'ensemble des pistons (pistons en graphite + pistons en acier) est mesuré par un capteur de déplacement de type LVDT, placé à l'extérieur du four. La presse est asservie en charge, et le four en température.

On mesure à la fois le retrait de la poudre et le déplacement de la rampe de pistons (déformation de type thermo-élastique). Il convient donc de réaliser des essais à vide (*i.e.* sans poudre) afin de déterminer la raideur et le coefficient de dilatation thermique des pistons. On peut ensuite remonter au seul déplacement de la poudre. Force, déplacement et température sont enregistrés en continu sur un ordinateur ; ces données sont ensuite utilisées pour calculer la contrainte axiale (σ_{zz}), la densité relative (ρ), la déformation axiale (ϵ_{zz}), et les vitesses de densification ($\dot{\rho}$) et de déformation ($\dot{\epsilon}_{zz}$). A partir de la mesure de la densité finale, on remonte en utilisant les données acquises par ordinateur à la densité initiale ; cela permet de vérifier si les corrections de dilatation thermique et de rigidité ont été faites correctement.

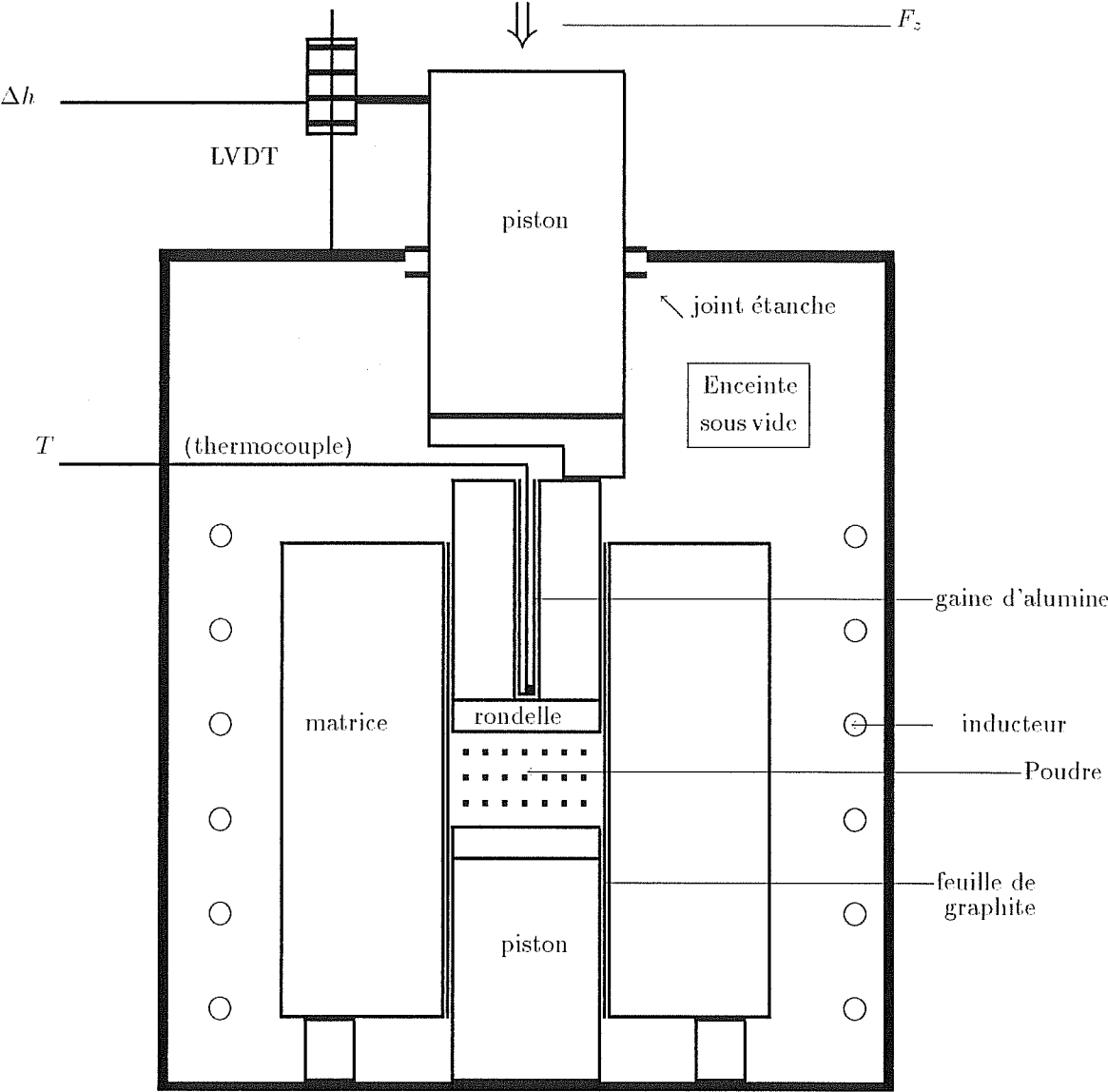


Figure A3-1
Schéma de principe du four de pressage à chaud

Les essais de forgeage posent un problème supplémentaire, car on ne peut mesurer en continu le diamètre des échantillons. Nous supposons que $\dot{\epsilon}_{rr}$ est proportionnelle à $\dot{\epsilon}_{zz}$, de sorte que l'on a :

$$\dot{\epsilon}_{rr} = \frac{\Delta\epsilon_{rr}}{\Delta\epsilon_{zz}} \dot{\epsilon}_{zz} \quad (\text{A3-1})$$

où $\Delta\epsilon_{rr}$ et $\Delta\epsilon_{zz}$ représentent les déformations totales radiales et axiales. Il est toutefois préférable de réaliser des essais relativement courts afin de faire varier assez peu la densité relative. En règle générale, la déformation axiale totale $\Delta\epsilon_{zz}$ varie entre 5 et 20%. La déformation en tonneau des échantillons est négligeable.

La charge est appliquée avant de chauffer l'échantillon. Nous préférons cette méthode car en CIC la pressurisation se fait souvent en même temps que le chauffage. Les essais sont donc totalement anisothermes ; il convient toutefois de noter que deux autres paramètres varient continuellement au cours des essais : la contrainte équivalente et la taille de grain. En effet, même si la contrainte macroscopique appliquée est constante, la contrainte locale subie par le matériau décroît quand la densité augmente.

On conçoit donc que le dépouillement des expériences ne peut être effectué de manière simple. La méthode générale utilisée consiste à choisir *a priori* une forme de loi de comportement (potentiel de GREEN et fluage Norton–Hoff par exemple). Cette loi de comportement possède un certain nombre de paramètres ajustables. Pour un jeu de paramètres déterminé, il est possible de calculer en utilisant les équations du modèle les vitesses de déformation théoriques ($\dot{\epsilon}_{zz}^{\text{théorique}}$), puisque l'on connaît la température, la contrainte et la densité. La recherche des paramètres ajustables du modèle se fait par minimisation de l'écart quadratique entre les vitesses théoriques et expérimentales :

$$\sum_{\text{points expérimentaux}} \left| \dot{\epsilon}_{zz}^{\text{théorique}} - \dot{\epsilon}_{zz}^{\text{expérimentale}} \right|^2 \quad (\text{A3-2})$$

En règle générale, il est possible de négliger la pression de frittage, ce qui simplifie les calculs. Quand la taille de grain est prise en compte avec un couplage croissance—déformation mécanique (cas de Al_2O_3), il faut faire en même temps l'ajustement des paramètres purement rhéologiques et des paramètres des lois de croissance granulaire en minimisant l'écart quadratique entre les tailles de grain expérimentales et théoriques. Dans tous les cas, les minimisations se font automatiquement sur ordinateur.

Mesure de la densité relative

Les densités relatives ont été mesurées par plusieurs méthodes différentes :

- (a) Quand la porosité est fermée (*i.e.* $\rho > 95 - 96\%$), nous utilisons un pycnomètre à hélium qui permet de calculer le volume des pièces. Une mesure de la masse permet de calculer la densité.
- (b) Quand la porosité est ouverte, nous mesurons les dimensions extérieures des pièces et leur masse.
- (c) Quand la porosité est ouverte et que la forme des pièces est complexe, nous plaçons les pièces dans une gaine en latex scellée dans laquelle le vide a été fait. La densité de l'ensemble latex/pièce est mesurée grâce à la poussée d'Archimède. Connaissant la densité du latex et le poids de la gaine, nous calculons la densité du matériau poreux.

Mesure des coefficients d'élasticité

Le module d'Young et le coefficient de Poisson sont calculés en mesurant la vitesse de propagation d'ondes mécaniques (déplacement parallèle ou perpendiculaire au vecteur d'onde). Soit V_T la vitesse de l'onde transverse et V_L la vitesse de l'onde longitudinale, E et ν sont donnés par les formules suivantes :

$$\begin{aligned} E &= 2 d V_T^2 (1 + \nu) \\ \nu &= \frac{1}{2} \frac{1 - 2 (V_T/V_L)^2}{1 - (V_T/V_L)^2} \end{aligned} \quad (\text{A3-3})$$

Mesure de la contrainte de rupture

La contrainte à rupture des matériaux densifiés a été mesurée en flexion 3-points sur des barrettes usinées dans le matériau dense. La contrainte à rupture σ_r est donnée par la formule suivante :

$$\sigma_r = \frac{3}{2} \frac{PL}{be^2} \quad (\text{A3} - 4)$$

où L est la longueur entre les deux appuis extrêmes, b la largeur, e l'épaisseur et P la charge à rupture.

Mesure de la ténacité

La ténacité des matériaux céramiques produits a été mesurée par la méthode du défaut contrôlé (CHANTIKUL, 1981). Une barrette de flexion est préfissurée en son centre (face en tension) par indentation Vickers, puis cassée en flexion 3-points. La ténacité (K_{Ic}) vaut alors :

$$K_{Ic} = 0.686 \left(\frac{E}{H} \right)^{1/8} \left(\sigma_r P_i^{1/3} \right)^{3/4} \quad (\text{A3} - 5)$$

H étant la dureté, P_i la charge d'indentation. σ_r est donnée par la formule (A3 - 4).

Préparation des conteneurs de CIC

Une grande partie de la réussite des essais de CIC réside dans la préparation des conteneurs. Nous avons utilisé la technique suivante :

- On isole éventuellement le conteneur de la poudre : nitrure de bore, feuille de graphite...
- La poudre est introduite dans le conteneur. Deux méthodes sont possibles : (a) compaction de la poudre dans la conteneur (Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, Cr_2O_3 , TiB_2), (b) préparation des pièces crues par compaction à froid, filtration sous pression..., et mise aux cotes du conteneur ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiC}_w$, TiB_2).
- On vient ensuite souder (soudure TIG) la partie supérieure du conteneur (dans le cas des tubes, cette opération n'est pas nécessaire).
- On réalise le vide dans le conteneur par le tube d'extraction d'air. Il convient de placer un insert dans ce tube, pour diminuer son écrasement lors du cycle de CIC (risque de fuite). Le conteneur est ensuite chauffé (400 à 600°C) afin de retirer toute trace d'eau. La figure indique la forme habituelle d'un conteneur de CIC.
- Le tube d'extraction d'air est fermé : chauffage au chalumeau et pinceage. La zone pincée est découpée et soudée.
- Les essais de CIC ont été réalisés dans une enceinte National Forge (Mini HIP 2000). Le cycle que nous avons généralement employé est le suivant : vitesse de chauffe de 20°C /mn, pressurisation à froid de sorte qu'en début de palier la pression soit égale à la pression de consigne, refroidissement rapide (puissance coupée).
- Un flambement apparaît en général sur les conteneurs dont l'élancement est important. La forme finale du conteneur s'apparente à celles des pipe-lines sous-marins soumis à une pression hydrostatique après flambement par instabilité plastique (JENSEN, 1988).
- Après le cycle de CIC, le conteneur peut être découpé (TiB_2), ou plus simplement dissout dans l'eau régale (2/3 HCl, 1/3 HNO_3).

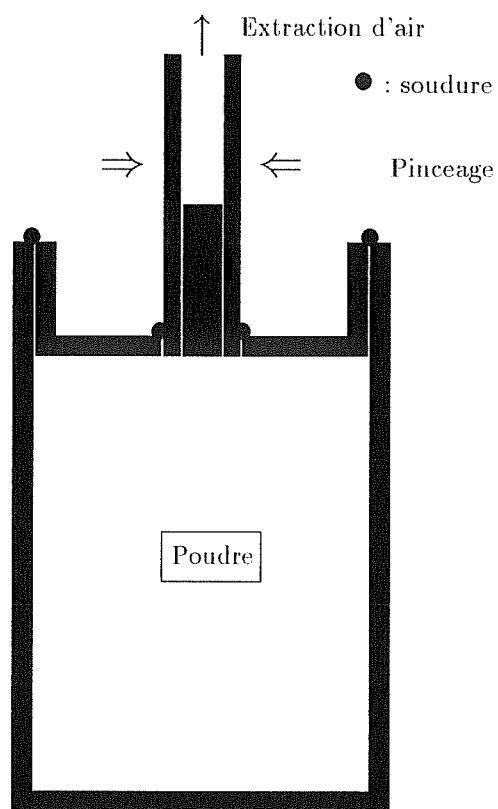


Figure A3-2
Conteneur de CIC

Annexe 4 : Modèle simple du comportement des conteneurs cylindriques en CIC

Nous proposons ici un modèle simple du comportement des conteneurs cylindriques durant les cycles de CIC. Ce modèle permet de prévoir le rapport des déformations axiales sur les déformations radiales et donne une description simple de l'état des contraintes régnant dans la poudre et les différentes parties du conteneur.

Géométrie

On considère que l'ensemble poudre/conteneur est de symétrie de révolution et est constitué de trois parties distinctes : la poudre, l'extérieur du conteneur (côté), le sommet du conteneur (haut). La figure A4-1 illustre ces hypothèses. On néglige donc l'effet de coin engendré par le conteneur.

Chargement

On impose une pression extérieure sur le conteneur ; la température est homogène dans les deux matériaux. Tous les trajets de chargement sont possibles.

Contraintes

On fait les hypothèses suivantes sur les contraintes régnant dans les différentes parties de l'ensemble :

Poudre (p):

$$\tilde{\sigma}^p = \begin{pmatrix} \sigma_{rr}^p & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{rr}^p & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz}^p \end{pmatrix} \quad (\text{A4} - 1)$$

Conteneur (côté (c)) :

$$\tilde{\sigma}^c = \begin{pmatrix} \sigma_{rr}^c = \sigma_{rr}^p & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{\theta\theta}^c = \frac{\sigma_h(R + e_c) - \sigma_{rr}^c R}{e_c} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz}^c \end{pmatrix} \quad (\text{A4} - 2)$$

Conteneur (haut (h)) :

$$\tilde{\sigma}^h = \begin{pmatrix} \sigma_{rr}^h & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{rr}^h & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz}^h = \sigma_{zz}^p \end{pmatrix} \quad (\text{A4} - 3)$$

Dans la poudre, l'état de contrainte est donc homogène. Les tenseurs des contraintes dans le conteneur sont écrits à l'interface avec la poudre : continuité du vecteur $\tilde{\sigma}\vec{n}$ (où \vec{n} est la normale à l'interface). Nous avons donc quatre inconnues en contraintes : σ_{rr}^p , σ_{zz}^p , σ_{zz}^c , σ_{rr}^h . Ces hypothèses permettent de rendre compte du transfert de charge s'effectuant dans la poudre et la conteneur. En règle générale on aura : $\sigma_{zz}^c < \sigma_h < \sigma_{zz}^p$ et $\sigma_h < \sigma_{rr}^p = \sigma_{rr}^c$. Le conteneur a pour effet de diminuer la pression réelle dans la poudre ; en outre comme *a priori* $\sigma_{rr}^p \neq \sigma_{zz}^p$, la poudre ne se trouvera pas dans un état de contrainte hydrostatique. Ceci doit permettre de modéliser la densification non isotrope des cylindres poreux lors du cycle de CIC.

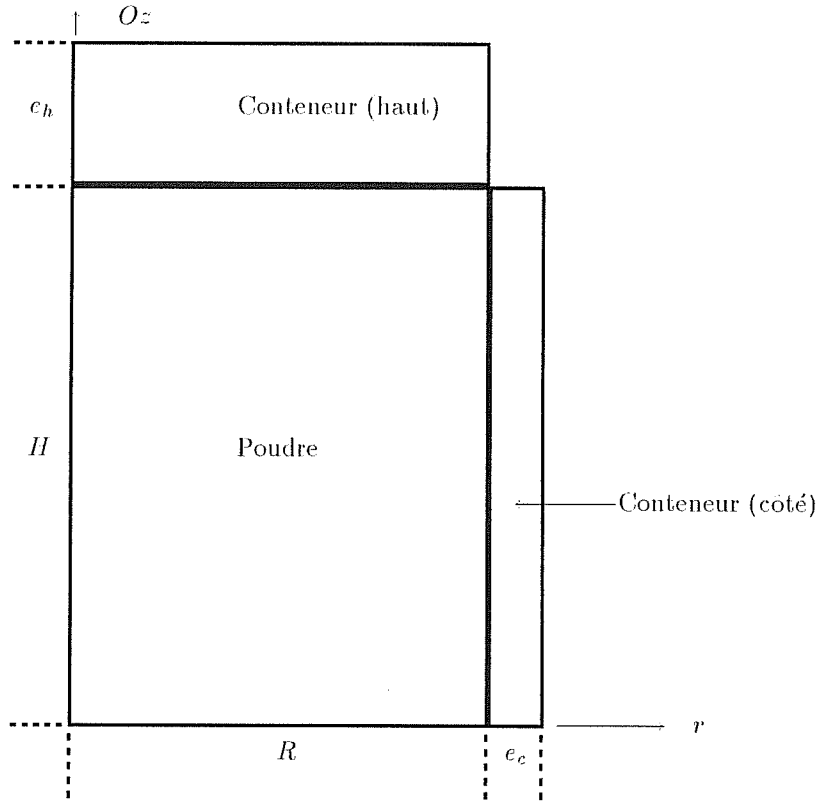


Figure A4-1
Ensemble Poudre/Conteneur : géométrie simplifiée

Conditions d'équilibre et de liaison

L'équilibre selon l'axe Oz s'écrit :

$$\pi R^2 \sigma_{zz}^p + \pi ((R + e_c)^2 - R^2) \sigma_{zz}^c = \pi (R + e_c)^2 \sigma_h \quad (\text{A4-4})$$

La partie gauche de cette équation représente l'intégrale $\int_0^{R+e_c} \sigma_{zz} r dr dT$ sur une section du conteneur ; la partie droite représente la force axiale exercée par le gaz sous pression.

La continuité des déplacements à l'interface entre la poudre et le conteneur, s'écrit :

$$\begin{cases} \vec{u}^p(R, z) = \vec{u}^c(R, z) & \forall z \\ u_r^p(r, H) = u_r^c(r, H) & \forall r \end{cases} \quad (\text{A4-5})$$

soit $\dot{\epsilon}_{\theta\theta}^p = \dot{\epsilon}_{\theta\theta}^c = \dot{\epsilon}_{\theta\theta}^h$
 $\dot{\epsilon}_{zz}^p = \dot{\epsilon}_{zz}^c$

Nous obtenons donc en tout quatre équations qui vont nous permettre de résoudre le problème en contraintes.

Lois de comportement

Nous utilisons les mêmes lois de comportement que lors des calculs par éléments finis. En outre, nous ne négligeons pas la thermo-élasticité. L'incrément de déformation élastique est donnée par :

$$\delta \tilde{\epsilon}_e = C_{T+\delta T, \rho}^{-1} (\tilde{\sigma} + \delta \tilde{\sigma}) - C_{T, \rho}^{-1} \tilde{\sigma} + (\alpha_{T+\delta T}(T + \delta T) - \alpha_T T) \hat{1} \quad (\text{A4} - 6)$$

Pour simplifier, on néglige la variation de la matrice d'élasticité C en fonction de la densité relative lors d'un incrément (ABOUAF, 1985).

Résolution et intégration

Nous employons une méthode de type Newton-Raphson sur les contraintes pour résoudre les quatre équations données par les conditions d'équilibre et de liaison. Les matrices tangentes sont calculées de façon numérique. Les lois de comportement sont intégrées implicitement.

Exemples d'application

Pour donner un exemple d'application, nous avons utilisé les hypothèses suivantes :

- Le conteneur est en acier inoxydable 304L.
- la loi de comportement (fluage et coefficients du potentiel de GREEN) de la poudre est la suivante :

$$\begin{aligned} \dot{\epsilon}_{eq} &= 31.2 \cdot 10^6 \exp(-419000/RT) \sigma_{eq} \\ f &= 80(1 - \rho) \\ c &= 1 + 160(1 - \rho) \end{aligned} \quad (\text{A4} - 7)$$

Cette loi constitue un simplification de la loi proposée pour l'alumine (cf. chapitre 5.).

- Le cycle de CIC est le suivant :

temps (s)	100	3840	14640	20000
pression (MPa)	16	50	50	0
température (°C)	27	1300	1300	27

Nous avons en outre réalisé la simulation par éléments finis afin de comparer les deux calculs.

Calcul de référence

Pour le premier calcul, nous avons utilisé les dimensions suivantes :

$$\begin{cases} H = 50 \text{ mm} \\ R = 20 \text{ mm} \\ e_c = e_h = 5 \text{ mm} \end{cases} \quad (\text{A4} - 8)$$

En parallèle avec la simulation par le modèle simplifié, nous avons mené un calcul par éléments finis sur la même géométrie afin de pouvoir tester la validité de l'approche proposée (le maillage est représenté à la figure A4-2). Les résultats de la comparaison sont indiqués sur les figures A4-3 à A4-9 :

- (a) Comparaison des variations dimensionnelles : la figure A4-3 donne, en fonction du temps, la variation de la hauteur du cylindre poreux (H) pour les nœuds 4 (centre) et 5 (coin supérieur). On constate que le modèle simplifié donne un résultat qui se situe entre les deux courbes précédentes. Ceci est tout à fait normal, puisque le modèle simplifié ne tient pas compte des effets de coin (déformation en diabol). On peut faire les mêmes remarques sur la variation du rayon (R) du cylindre de poudre (figure A4-4).

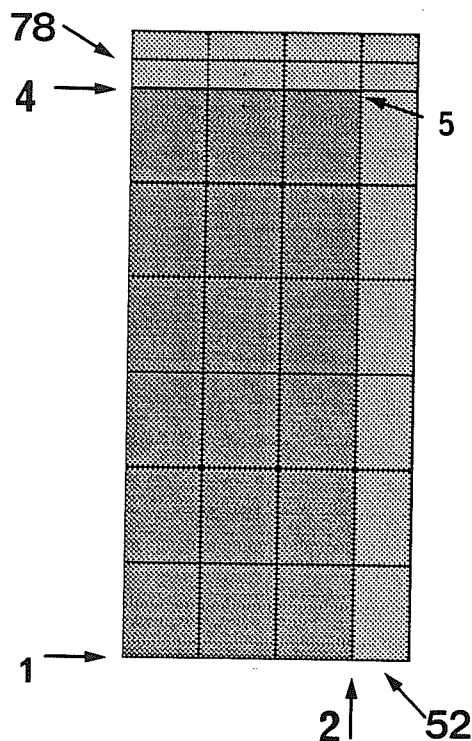


Figure A4-2

Maillage utilisé pour la comparaison entre le modèle simplifié et la simulation par éléments finis

- (b) Contraintes dans la poudre : la figure A4-5 compare les contraintes radiales σ_{rr}^p calculées par les deux modèles. Durant le chauffage, la contrainte dans la poudre augmente (effet de dilatation thermique) ; en réalité il y a décohésion entre la poudre et le métal du conteneur. Toutefois ce phénomène est difficile à modéliser numériquement ; compte tenu de sa faible importance sur le résultat final, nous avons préféré ne pas en tenir compte. La chute des contraintes observée durant le chauffage correspond à la plastification du métal. La figure A4-6 compare les contraintes axiales (σ_{zz}^p) dans la poudre. On constate un bon accord entre les deux modèles.
- (c) Contraintes dans le conteneur (coté) : les figures A4-7 et A4-8 comparent les contraintes axiales (σ_{zz}^c) et orthoradiales ($\sigma_{\theta\theta}^c$) dans le côté du conteneur, calculées par les deux modèles. On trouve un bon accord entre les deux simulations.
- (d) Contraintes dans le conteneur (haut) : la figure A4-9 compare la contrainte radiale σ_{rr}^h calculée dans la partie haute du conteneur. On trouve un moins bon accord que précédemment qui s'explique sans doute par la flexion importante qui existe dans la partie supérieure.
- (e) Ecrantage des contraintes : la figure A4-10 indique l'évolution des rapports σ_{rr}^p/σ_h et σ_{zz}^p/σ_h durant le phase de densification. On vérifie bien que $|\sigma_{rr}^p| < |\sigma_h|$ et $|\sigma_{zz}^p| < |\sigma_h|$. En outre $|\sigma_{rr}^p| > |\sigma_{zz}^p|$: cela explique que le retrait radial est plus important que le retrait axial. En effet si on utilise de

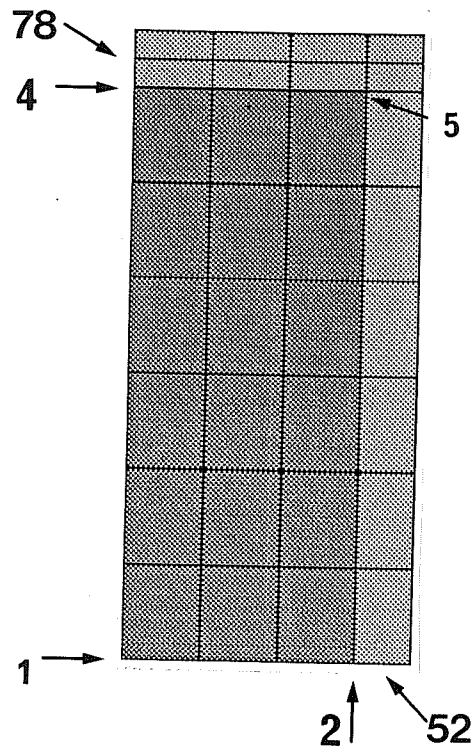


Figure A4-2

Maillage utilisé pour la comparaison entre le modèle simplifié et la simulation par éléments finis

- (b) Contraintes dans la poudre : la figure A4-5 compare les contraintes radiales σ_{rr}^p , calculées par les deux modèles. Durant le chauffage, la contrainte dans la poudre augmente (effet de dilatation thermique) ; en réalité il y a décohésion entre la poudre et le métal du conteneur. Toutefois ce phénomène est difficile à modéliser numériquement ; compte tenu de sa faible importance sur le résultat final, nous avons préféré ne pas en tenir compte. La chute des contraintes observée durant le chauffage correspond à la plastification du métal. La figure A4-6 compare les contraintes axiales (σ_{zz}^p) dans la poudre. On constate un bon accord entre les deux modèles.
- (c) Contraintes dans le conteneur (côté) : les figures A4-7 et A4-8 comparent les contraintes axiales (σ_{zz}^c) et orthoradiales ($\sigma_{\theta\theta}^c$) dans le côté du conteneur, calculées par les deux modèles. On trouve un bon accord entre les deux simulations.
- (d) Contraintes dans le conteneur (haut) : la figure A4-9 compare la contrainte radiale σ_{rr}^h , calculée dans la partie haute du conteneur. On trouve un moins bon accord que précédemment qui s'explique sans doute par la flexion importante qui existe dans la partie supérieure.
- (e) Ecrantage des contraintes : la figure A4-10 indique l'évolution des rapports σ_{rr}^p/σ_h et σ_{zz}^p/σ_h durant la phase de densification. On vérifie bien que $|\sigma_{rr}^p| < |\sigma_h|$ et $|\sigma_{zz}^p| < |\sigma_h|$. En outre $|\sigma_{rr}^p| > |\sigma_{zz}^p|$: cela explique que le retrait radial est plus important que le retrait axial. En effet si on utilise de

potentiel de GREEN pour décrire la densification (cf. annexe 2), on obtient :

$$\begin{cases} \dot{\epsilon}_{rr} \propto -\frac{c}{2} (\sigma_{zz}^p - \sigma_{rr}^p) + f(2\sigma_{rr}^p + \sigma_{zz}^p) \\ \dot{\epsilon}_{zz} \propto c(\sigma_{zz}^p - \sigma_{rr}^p) + f(2\sigma_{rr}^p + \sigma_{zz}^p) \end{cases} \quad (\text{A4} - 9)$$

donc $\dot{\epsilon}_{rr} < \dot{\epsilon}_{zz} (< 0) \iff -\frac{c}{2} (\sigma_{zz}^p - \sigma_{rr}^p) < c(\sigma_{zz}^p - \sigma_{rr}^p)$

soit $\sigma_{rr}^p < \sigma_{zz}^p (< 0)$

On observe également que quand la densité relative tend vers 1, σ_{zz} et σ_{rr} tendent alors vers la pression de compaction.

Influence des paramètres du modèle

Le modèle simplifié permet de faire rapidement des calculs pour observer les influences respectives des différents paramètres. Un facteur intéressant à examiner est l'écart par rapport à la densification homogène. Nous introduisons pour mesurer ces effets, le paramètre k suivant :

$$k = \frac{\ln(H/H_0)}{\ln(R/R_0)} \quad (\text{A4} - 10)$$

où H_0 et R_0 sont les dimensions initiales des cylindres poreux (cf. figure A4-1). Si la densification est isotrope, on a : $k = 1$. En règle générale, k est inférieur à 1, ce qui traduit le fait que le retrait radial est plus important que le retrait axial (McCOY, 1985). A partir du calcul de référence, nous avons fait varier les paramètres du modèle, un par un, afin d'étudier la variation du paramètre k

- (a) Comparaison avec la simulation numérique : nous avons comparé les valeurs de k calculées par le modèle simplifié avec les valeurs obtenues par la simulation par éléments finis (dans ce cas nous considérons le déplacement des nœuds se trouvant sur les axes de symétrie) :

épaisseur (mm)	k (modèle simplifié)	k calcul FEM
5 (ref)	0.771	0.796
2	0.901	0.931

- (b) Effet de l'épaisseur : le paramètre k est d'autant plus proche de 1 que l'épaisseur du conteneur est faible (nous prenons ici $e_h = e_c$) :

épaisseur $e_c = e_h$ (mm)	1	2	5 (ref)	10
k	0.949	0.901	0.771	0.622

- (c) Effet du rapport f/c : pour le calcul de référence nous avons utilisé pour le coefficient c , la formule suivante : $c = 1 + \kappa f$, avec $\kappa = 2$ (cas de Al_2O_3). Si κ est plus grand (à coefficient c constant), on obtient un facteur k plus faible, qui peut s'expliquer par le fait que le cisaillement est facilité par rapport à la densification :

κ	2 (ref)	4	8	16	32
k	0.771	0.663	0.535	0.408	0.303

- (d) Effet de la vitesse de fluage : nous avons utilisé, pour le conteneur, une vitesse de fluage 10 fois plus forte et 10 fois plus faible que lors du calcul de référence ; plus le conteneur se déforme facilement, plus la densification est isotrope :

facteur multiplicatif	$\times 0.1$	$\times 1$ (ref)	$\times 10$
k	0.699	0.771	0.933

- (e) Effet de la hauteur du conteneur : compte tenu des hypothèses (pas d'effet de coin ...), la hauteur de l'échantillon n'a aucun effet sur les résultats à rayon et épaisseurs donnés. Par conséquent, augmenter le rayon est équivalent à réduire l'épaisseur e_c .
- (f) Effet de la vitesse de mise en charge : la calcul montre que si la vitesse de mise en charge (température et pression) est multipliée par un facteur 10, le facteur k passe de 0.771 à 0.778 et que si elle est divisée par 10, k est alors égal à 0.741. Ces effets, par ailleurs faibles, sont dépendants du chemin de chargement et plus particulièrement du rapport des vitesses de déformation des deux matériaux tout au long de la densification. Si on chauffe avant d'appliquer la pression, le facteur k est égal à 0.520.

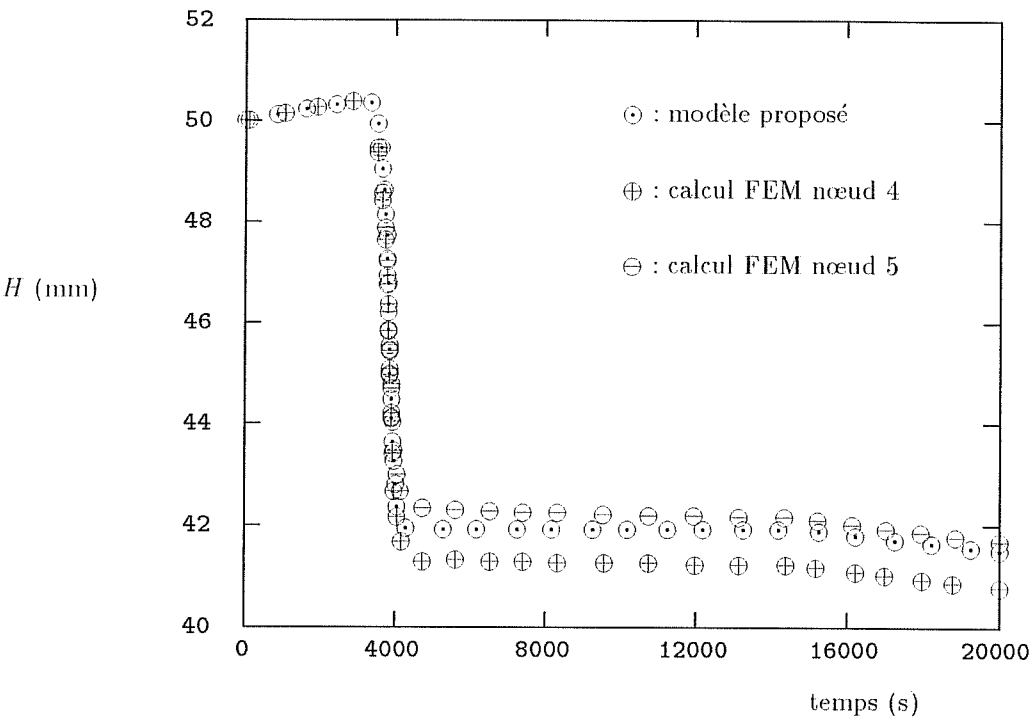


Figure A4-3
Variation de la hauteur du compact poreux : comparaison FEM—modèle simplifié

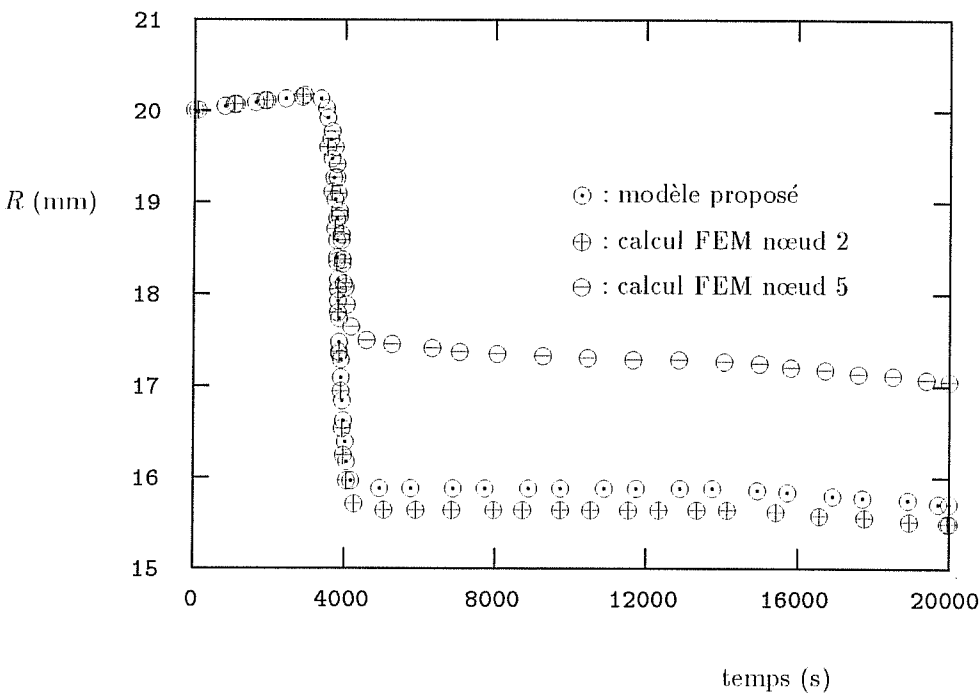


Figure A4-4
Variation du rayon du compact poreux : comparaison FEM—modèle simplifié

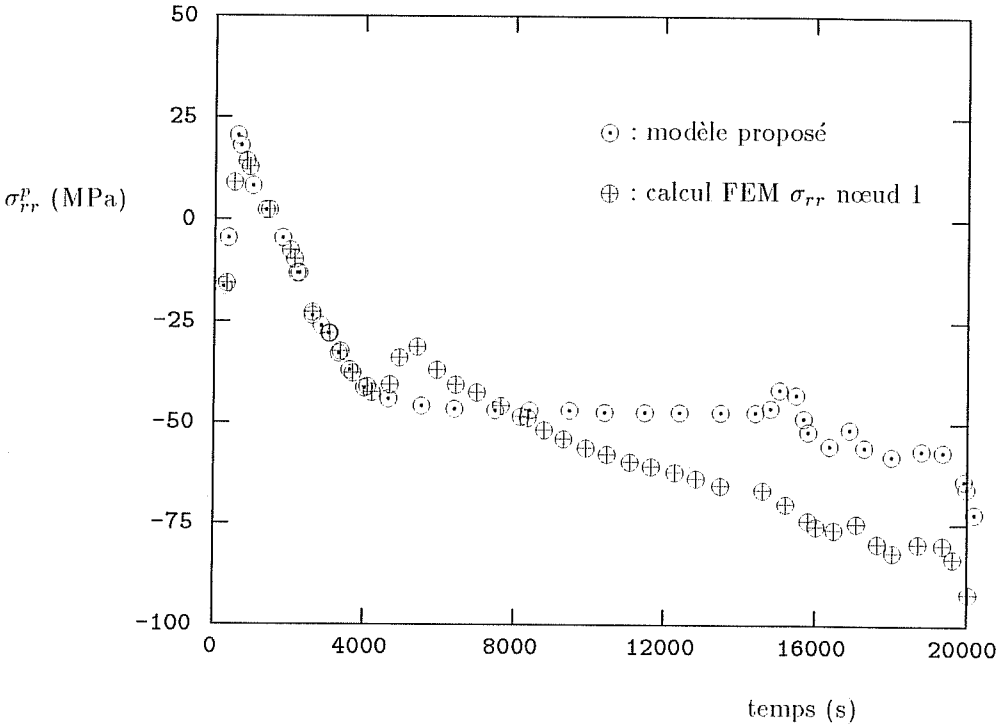


Figure A4-5

Variation de la contrainte radiale σ_{rr}^p dans le compact poreux : comparaison FEM—modèle simplifié

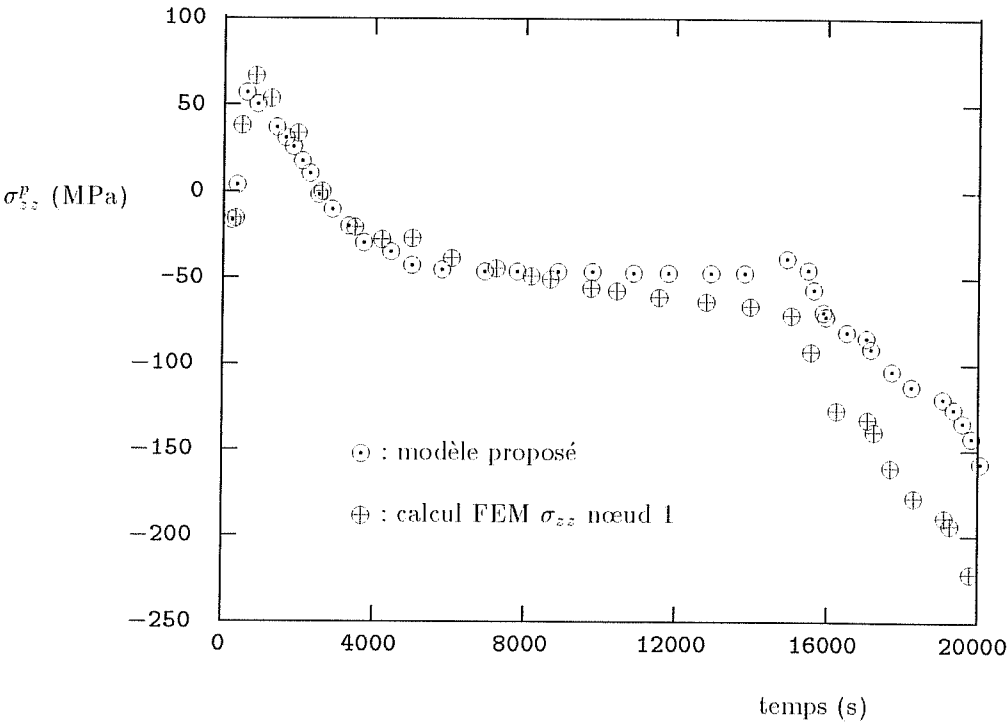


Figure A4-6

Variation de la contrainte axiale σ_{zz}^p dans le compact poreux : comparaison FEM—modèle simplifié

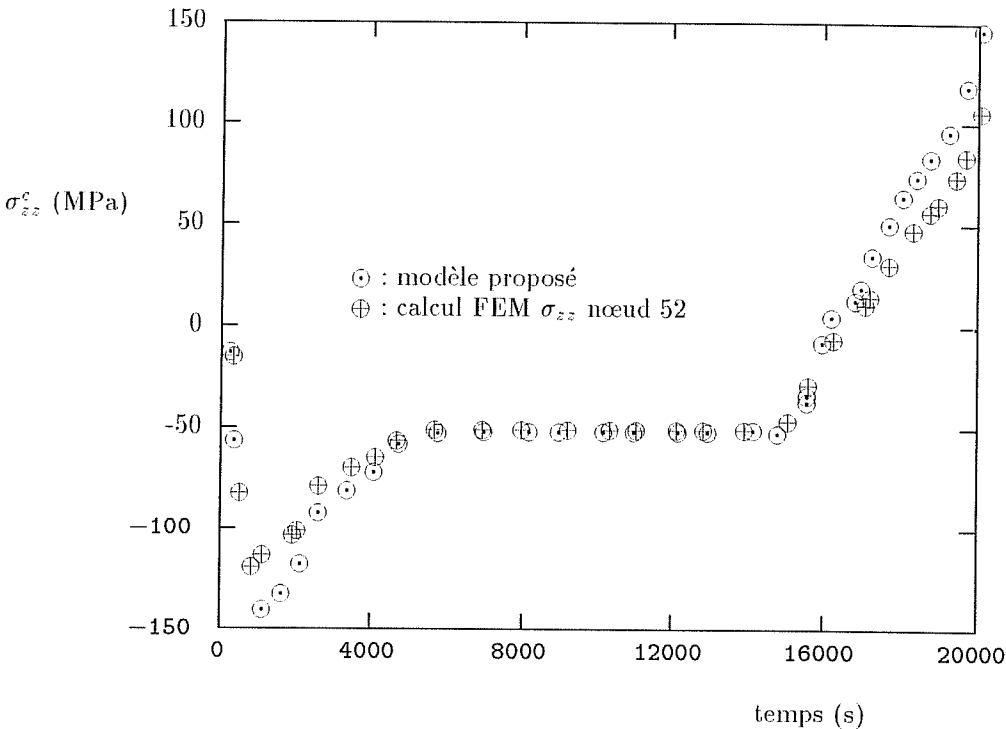


Figure A4-7

Variation de la contrainte axiale σ_{zz}^c dans le conteneur (côté) : comparaison FEM—modèle simplifié

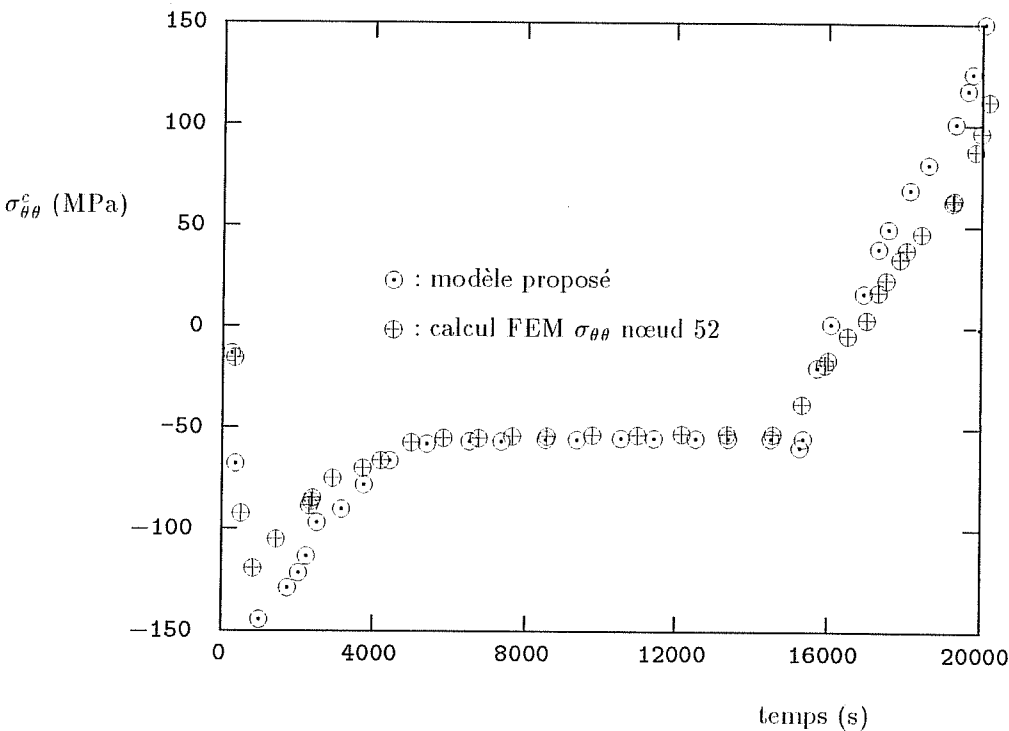


Figure A4-8

Variation de la contrainte orthoradiale $\sigma_{\theta\theta}^c$ dans le conteneur (côté) : comparaison FEM—modèle simplifié

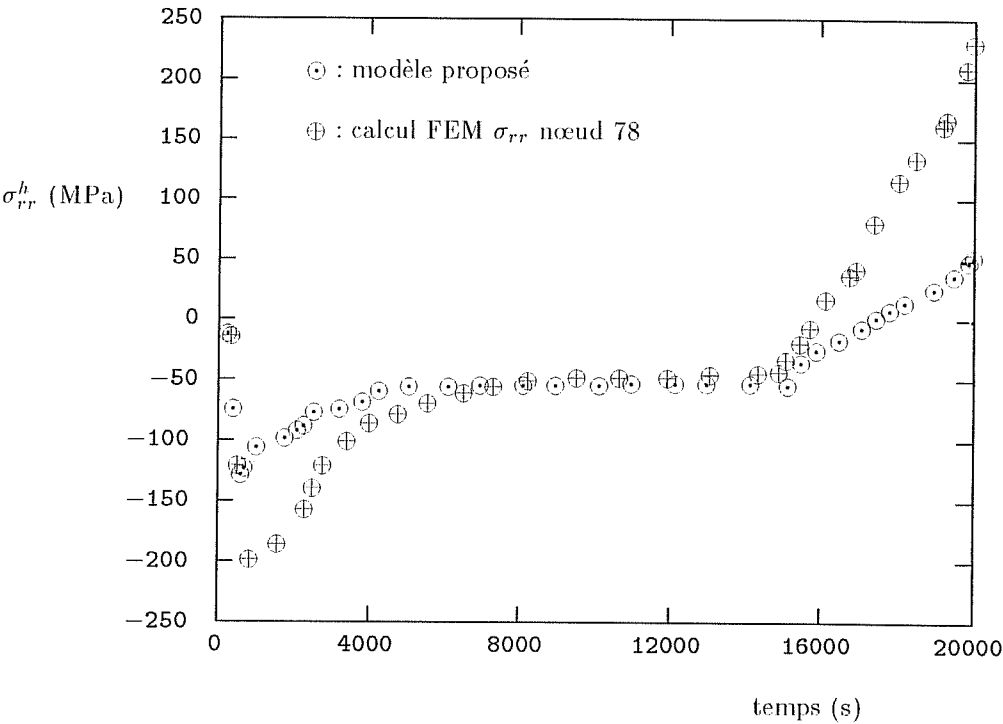


Figure A4-9

Variation de la contrainte raddiale σ_{rr}^h dans le conteneur (haut) : comparaison FEM—modèle simplifié

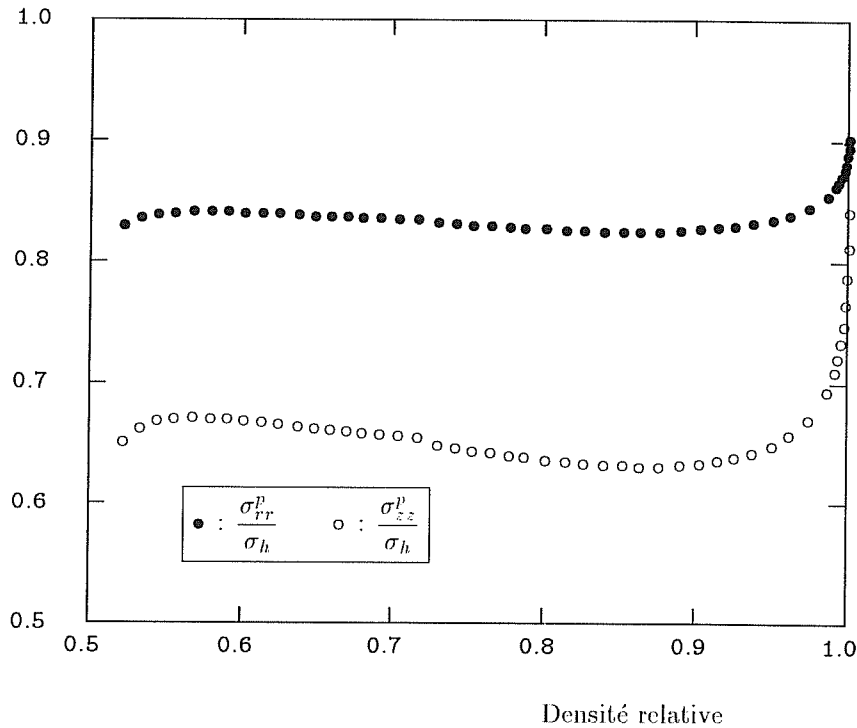


Figure A4-10

Variation des rapports σ_{rr}^p/σ_h et σ_{zz}^p/σ_h ou cours de la densification

Annexe 5 : Analyse d'images

Observation des échantillons

Nous avons suivi les étapes suivantes lors de l'étude de la microstructure des différents échantillons :

- Imprégnation par de la résine et polymérisation (si les échantillons sont fortement poreux)
- Découpage des échantillons à la scie diamantée
- Polissage à la pâte diamant (jusqu'à $3\mu\text{m}$)
- Attaque thermique pour révéler les joints de grains (20 à 30 mn à 1280 ou 1350°C selon les échantillons)
- Observation en microscopie électronique à balayage (MEB). L'échantillon est observé sans tilt pour que la surface observée soit perpendiculaire au faisceau électronique. La céramique est légèrement métallisée avant l'observation.
- Agrandissement de photographies et calquage manuel des joints de grains et des interfaces grain/pore.
- L'analyse d'images est réalisée à partir des calques sur un analyseur NACHET NS 1500 ; pour chaque échantillon on examine de 600 à 1200 grains. Nous mesurons les quantités locales suivantes : porosité, longueur des interfaces grain/grain et des interfaces grain/pore. Une analyse individuelle est effectuée sur chaque particule : surface, périmètre, diamètre de Férét, longueur géodésique.
- L'analyse statistique des données termine l'étude de la microstructure.

Principe de la correction de "bord de masque"

Nous appelons "masque" la surface qui permet de réaliser l'échantillonnage. Plus un grain est gros, plus la probabilité qu'il coupe la frontière du masque est importante. Si un grain est coupé par le bord du masque, aucune mesure ne peut être réalisée sur ce grain. Il existe donc un biais statistique qui donne un poids plus important aux grains de petites tailles. Ce biais peut être corrigé de la manière suivante (cf. figure A5-1) (MILES, 1974) (LANTUEJOUL, 1978) : soit L_1 la longueur du masque et L_2 sa largeur ; soient F_1 et F_2 les diamètres de Férét de la particule selon les deux directions du masque †. Le poids relatif (p_i) de chaque particule est donné par la formule suivante :

$$p_i = \frac{L_1 L_2}{(L_1 - F_1)(L_2 - F_2)} \quad (\text{A5} - 1)$$

Le poids relatif p_i est donc l'inverse de la probabilité que la particule soit incluse dans le masque de mesure. Soit x une propriété mesurée sur chaque particule ; sa valeur moyenne \bar{x} , après correction de bord de masque, vaut :

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^N f_i x_i \quad \text{avec} \quad f_i = \frac{1}{N} p_i \quad (\text{A5} - 2)$$

N représente le nombre total de particules. En pratique, il n'est pas possible de mesurer les diamètres de Férét de la particule selon les directions du masque, puisque les pixels composant l'image sont arrangés selon une trame hexagonale. On calcule donc la moyenne des diamètres de Férét (\bar{F}) selon les trois directions de la trame, et supposent que $F_1 = F_2 = \bar{F}$ (structure isotrope).

On peut vérifier la validité de la correction de bord de masque en calculant la densité relative de deux manières différentes :

- (1) ρ_1 : calcul de la surface occupée par les grains par analyse locale de l'image
- (2) ρ_2 : somme de la surface corrigée des grains pris en compte lors de l'échantillonnage ; soit $\sum_{i=1}^N f_i S_i$ (S_i étant la surface du grain i).

† Le diamètre de Férét d'une particule (plane) selon une direction \vec{u} correspond à la longueur projetée de la particule sur une droite perpendiculaire à la direction \vec{u} .

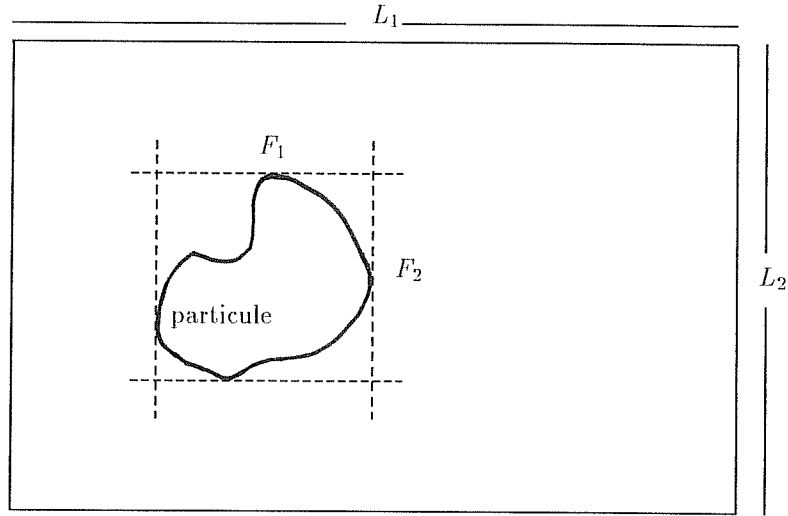


Figure A5-1
Principe de la correction de bord de masque

En règle générale le rapport ρ_2/ρ_1 est compris entre 0.95 et 1.05 ; la correction est donc valide. Nous avons toutefois rencontré de plus grands écarts dans le cas des structures ayant une croissance anormale forte : il est en effet difficile d'avoir une distribution statistique lorsque la taille de certains grains est comparable à celle du masque. Notons également que si aucune correction statistique n'est faite (i.e. $f_i = 1, \forall i$), on obtient un rapport ρ_2/ρ_1 variant entre 0.7 et 0.8.

Mesures morphologiques

Nous avons effectué sur chaque particule les mesures suivantes :

Périmètre

Surface : les joints de grain sont représentés par une ligne dont l'épaisseur est de 1 pixel ; en réalité l'épaisseur du joint de grain est négligeable par rapport à la taille de grain. On corrige donc la surface de chaque grain, exprimée en pixel, en lui ajoutant un demi périmètre (chaque ligne représentant le joint étant répartie de façon égale entre grains voisins). La taille grain est calculé en attribuant, à chaque grain, un diamètre correspondant à sa surface : i.e. $D = G = \sqrt{4S/\pi}$.

Diamètre de Férét : le diamètre de Férét est la moyenne des diamètres de Férét calculés selon les trois directions de la trame hexagonale.

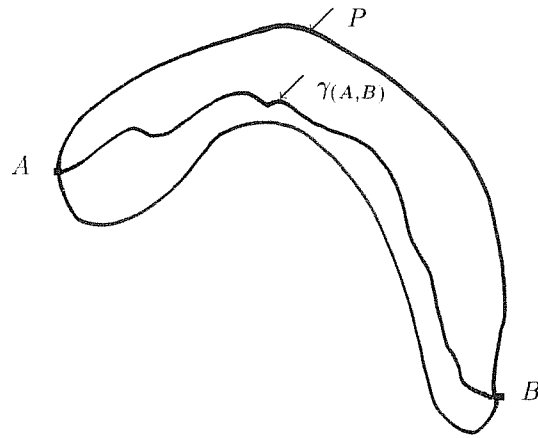
Longueur géodésique : soit P une particule, soient A et B deux points de la particule P , soit $\gamma_{(A,B)}$ un chemin reliant les points A et B et se trouvant dans la particule, soit $d(\gamma_{(A,B)})$ la longueur du chemin γ (cf. figure A5-2). La longueur géodésique de la particule (L_G) vaut alors :

$$L_G = \max_{A,B \in P} \left(\min_{\gamma_{(A,B)}} d(\gamma_{(A,B)}) \right) \quad (\text{A5} - 3)$$

En pratique il est très long de calculer la véritable longueur géodésique ; on effectue donc une squelettisation de la particule et on mesure la longueur géodésique du squelette. On obtient ainsi une valeur qui surestime la longueur géodésique de la particule.

Facteur de forme : Deux facteurs de formes ont été calculés : facteur de forme calculé à partir du périmètre (F_P) et facteur de forme calculé à partir de la longueur géodésique (F_G) :

$$\begin{aligned} F_P &= \frac{1}{4\pi} \frac{P^2}{S} \\ F_G &= \frac{\pi}{4} \frac{L_G^2}{S} \end{aligned} \quad (\text{A5} - 4)$$



$$L_G = \max_{A, B \in P} \left(\min_{\gamma(A, B)} d(\gamma(A, B)) \right)$$

Figure A5-2
Longueur géodésique

Les facteurs de forme sont normalisés de sorte de leur valeur soit égale à 1 dans le cas d'un disque. Dans ce travail, nous avons utilisé le facteur de forme géodésique.

Annexe 6 : Notes sur la simulation numérique

• Comportement des conteneurs

Le comportement mécanique des conteneurs métalliques est décrit en utilisant une loi de fluage et une loi d'écoulement plastique. Il est important de considérer la plasticité instantanée pour évaluer les contraintes résiduelles après refroidissement. Pour simplifier le calcul et compte tenu des approximations faites par ailleurs, la loi de plasticité instantanée est décrite par une loi de fluage qui prend la forme suivante :

$$\dot{\epsilon}_{eq} = A \langle \sigma_{eq} - \sigma_y \rangle^n \quad (\text{A6} - 1)$$

où σ_y est la contrainte d'écoulement. On a donc : $\sigma_{eq} - \sigma_y < 0 \rightarrow \dot{\epsilon}_{eq} = 0$. Nous avons supposé que σ_y ne dépend que de la température ; nous négligeons donc l'écrouissage. Il est d'ailleurs difficile de prendre réellement en compte d'écrouissage puisque la majeure partie de la déformation se fait à une température assez haute pour que les phénomènes de restauration et de recristallisation puissent avoir lieu. n est pris égal à 1.1 ; cela permet d'avoir une relation entre $\dot{\epsilon}_{eq}$ et σ_{eq} presque linéaire qui facilite les recherches des zéros de fonctions par la méthode de Newton-Raphson. En outre la fonction $\dot{\epsilon}_{eq} = F(\sigma_{eq})$ est continûment dérivable en $\sigma_{eq} = \sigma_y$. Enfin le paramètre A est ajusté de sorte que la différence entre la contrainte équivalente et la contrainte seuil reste inférieure à quelques MPa (1 à 5).

Le tenseur des déformations irréversibles est alors donné par (i.e. sommation des deux lois) :

$$\dot{\epsilon}_{vp} = \frac{3}{2} \left(\frac{\dot{\epsilon}_e^{\text{fluage}} + \dot{\epsilon}_e^{\text{plasticité}}}{\sigma_{eq}} \right) \tilde{s} \quad (\text{A6} - 2)$$

On remarquera que le domaine de températures et de vitesses de déformation utilisé en CIC ne correspond pas aux données de la littérature. En effet durant le cycle de CIC les vitesses sont lentes et les températures élevées : les données bibliographiques correspondent soit aux vitesses et températures élevées dans le cas du formage à chaud, soit aux vitesses et températures faibles dans le cas du fluage à long terme.

Pour l'acier inoxydable 304L, nous avons utilisé une loi de fluage de SELLARS et TEGART qui s'exprime de la manière suivante (DADRAS, 1985) :

$$\begin{aligned} \ln(Z) &= 47.43 + 7.4 \ln(\sinh(0.01\sigma_{eq})) \\ \text{avec } Z &= \dot{\epsilon}_{eq} \exp \left(\frac{600 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}}{RT} \right) \end{aligned} \quad (\text{A6} - 3)$$

Il convient de noter que les vitesses de déformation pour lesquelles cette loi a été validée ($10^{-1} - 10^2 \text{ s}^{-1}$), sont supérieures à celles que nous calculons lors du cycle de CIC ($10^{-4} - 10^{-3} \text{ s}^{-1}$). Par contre la gamme de températures ($800^\circ\text{C} < T < 1200^\circ\text{C}$) correspond à la nôtre. La limite d'élasticité en fonction de la température est donnée par le tableau suivant :

T (K)	σ_y (MPa)
293	233
311	226
366	198
422	179
477	163
533	152
589	145
644	140

T (K)	σ_y (MPa)
700	135
755	130
811	123
866	116
922	105
977	97
1033	84
1089	64
—→	(*) 64

Limite d'élasticité de l'acier 304L en fonction de la température (HOKE, 1977)

(*) Pour $T > 1100$ K, la contrainte d'écoulement est constante et égale à 64 MPa ; par ailleurs la vitesse de fluage est assez élevée pour que la contrainte équivalente reste inférieure à σ_y .

Pour l'acier XC10, nous avons utilisé les données proposées par FROST et ASHBY (1982) pour le fer α et γ . La loi de fluage s'exprime de la façon suivante (fluage en loi puissance) :

$$\dot{\epsilon}_{eq} = \dot{\epsilon}_0 \left(\frac{\sigma_{eq}}{\sigma_0} \right)^n \quad (\text{A6} - 4)$$

avec $\frac{\dot{\epsilon}_0}{\sigma_0^n} = \frac{Ab_b D_v}{k_B T \mu^{n-1}}$

où A est la constante de DORN du matériau, b_b la norme du vecteur de Burgers, D_v la coefficient de diffusion en volume et μ le module de cisaillement. Nous avons également utilisé les données de FROST et ASHBY relatives au comportement plastique du matériau.

Les données complémentaires (*i.e.* capacité calorifique, conductivité thermique, ...) proviennent des "Metals Handbook (ASM)".

• Comportement des poudres céramiques

Nous avons bien entendu utilisé nos données expérimentales, cependant certaines données complémentaires sont extraites de la littérature. Dans le cas de l'alumine les caractéristiques thermiques (C_p , α , λ) fournies par la sociétés Céramiques Techniques Desmarquest ont employées lors des calculs. La variation du module d'Young en fonction de la température est extraite de FROST et ASHBY (1982) (on a supposé le coefficient de Poisson constant). Les mêmes données ont été utilisées dans le cas du mélange $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ et du composite $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiC}_w$. Dans le cas du diborure de titane le module d'Young a été supposé indépendant de la température. On pourra également se reporter au chapitre 1.7..

• Implémentation des lois de comportements

Nous avons utilisé le logiciel de calcul par éléments finis ZEBULON, développé au Centre de Matériau de l'Ecole des Mines de Paris, pour implémenter les lois de comportements. En chaque point de Gauss, le problème se résume à la situation suivante :

- Soient $\Delta\tilde{\epsilon}_t$ l'incrément de déformation totale, $\Delta\tilde{\sigma}$ l'incrément de contrainte, et $\Delta\tilde{\epsilon}_{vp}$ l'incrément de déformation visco-plastique, ...
- Nous utilisons un schéma d'intégration implicite. L'incrément de déformation visco-plastique est alors donné par :

$$\Delta\tilde{\epsilon}_{vp}^1 = \Delta t \{ (1-r) \mathfrak{Z}(\tilde{\sigma}, \rho, T, \alpha_i, \dots) + r \mathfrak{Z}(\tilde{\sigma} + \Delta\tilde{\sigma}, \rho + \Delta\rho, T + \Delta T, \alpha_i + \Delta\alpha_i, \dots) \} \quad (\text{A6} - 5)$$

où \mathfrak{I} représente la loi d'écoulement et où r est un paramètre variant entre 0 et 1. Pour $r = 0$ le schéma d'intégration est totalement explicite ; pour $r = 1$ il est implicite.

- Par ailleurs l'incrément de déformation visco-plastique est également donné par :

$$\Delta \tilde{\epsilon}_{vp}^2 = \Delta \tilde{\epsilon}_t - \Delta \tilde{\epsilon}_e \quad (\text{A6} - 6)$$

où $\Delta \tilde{\epsilon}_e$ est l'incrément de déformation élastique.

- Le problème consiste donc à trouver $\Delta \tilde{\sigma}$, tel que les quantités données par les deux équations précédentes soient égales.
- Ce problème est résolu en utilisant la méthode de Newton-Raphson pour trouver le zéro de la fonction :

$$F(\Delta \tilde{\sigma}) = \Delta \tilde{\epsilon}_{vp}^1 - \Delta \tilde{\epsilon}_{vp}^2 \quad (\text{A6} - 7)$$

Le détail de la méthode (*i.e.* calcul des matrices tangentes : $\partial F / \partial \Delta \tilde{\sigma}$) ayant été donnée par ABOUAF (1988), nous ne le présenterons pas ici. Notons simplement que l'introduction de la pression de frittage, amène une plus grande complexité dans les calculs sans en changer la nature. Les variables internes (α_i) sont incrémentées en fonction de $\Delta \sigma$.

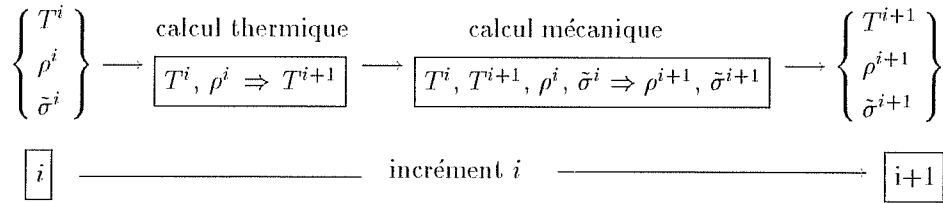
- Il convient ensuite de calculer la matrice de rigidité locale (pour le calcul voir ABOUAF (1988)) :

$$\frac{\partial \Delta \tilde{\sigma}}{\partial \Delta \tilde{\epsilon}_t}$$

- Note : Dans le cas de lois de comportement complexes (Al_2O_3 ou $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$), il n'est pas possible de calculer analytiquement la matrice de rigidité locale et la matrice tangente utilisée dans la méthode de Newton-Raphson. Nous calculons donc ces matrices numériquement ; cela augmente notablement les temps de calculs et rend la convergence des algorithmes plus difficile.

• Calcul thermique

Il existe un couplage entre le problème mécanique et le problème thermique : (1) la diffusivité thermique dépend la densité relative, (2) les changements de dimension sont importants de sorte que le problème thermique est modifié en permanence, (3) les lois de comportements dépendent de la température. Les cartes de températures sont donc calculées à chaque incrément de temps. Cependant, pour simplifier le problème, nous effectuons le calcul thermique en supposant que la densité reste constante durant l'incrément. Puis nous effectuons le calcul mécanique en utilisant les températures de début et fin d'incrément obtenues par le calcul thermique. . . :



Incrémentation réalisée lors du calcul par éléments finis

• Eléments

Les calculs de simulation ont été effectués avec des éléments quadratiques : rectangles à 8 nœuds et 4 points de Gauss, triangles à 6 nœuds et 3 points de Gauss.

• Calcul mécanique

Les calculs mécaniques sont effectués dans l'hypothèse des petites déformations et des petits déplacements. Après chaque incrément, la position des différents nœuds est modifiée en fonction des déplacements calculés. Lors de la résolution des équations globales, l'équilibre est écrit dans la configuration de début d'incrément.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- ABOUAF M. ; Modélisation de la compaction de poudres métalliques frittées : Approche par la mécanique des milieux continus ; *Thèse USM-INPG* ; (1985)
- ABOUAF M., CHENOT J.L., RAISSON G. and BAUDUIN P. ; Finite Element Simulation of Hot Isostatic Pressing of Metal Powders ; *Int. J. for Numerical Methods in Engineering*, Vol. 25, No. 1, pp191-212 ; (1988)
- ANDERSON M.P., GREST G.S. and SROLOVITZ D.J. ; Computer Simulation of Normal Grain Growth in Three Dimensions ; *Phil. Mag. B*, Vol. 59, No. 3, pp293-329 ; (1989)
- ARZT E. ; The Influence of an Increasing Particle Coordination on the Densification of Spherical Powders ; *Acta metall.*, Vol. 30, pp1883-1890 ; (1982)
- ARZT E., ASHBY M.F. and EASTERLING K.E. ; Practical Applications of Hot-Isostatic-Pressing Diagrams : Four Case Studies ; *Met. Trans.*, Vol 14A, No. 2, pp211-221 ; (1983a)
- ARZT E., ASHBY M.F. and VERRALL R.A. ; Interface Controlled Diffusional Creep ; *Acta metall.*, Vol. 31, No. 12, pp1977-1989 ; (1983b)
- ASHBY M.F. and CENTAMORE R.M.A. ; The Dragging of Small Particles by Migrating Grain Boundaries in Copper ; *Acta Met.*, Vol. 16, No. 9, pp1081-1092 ; (1968)
- ASHBY M.F. ; On Interface-Reaction Control of Nabarro-Herring creep and Sintering ; *Scripta Met.*, Vol. 3, pp837-842 ; (1969)
- ASHBY M.F. and VERRALL R.A. ; Diffusion Accommodated Flow and Superplasticity ; *Acta metall.*, Vol. 21, No. 2, pp149-163 ; (1973)
- ATKINSON H.V. ; Theories of Normal Grain Growth in Pure Single Phase Systems ; *Acta Met.*, Vol. 36, No. 3, pp469-491 ; (1988)
- BANKS-SILLS and BUDIANSKY B. ; On Void Collapse in Viscous Solids ; *Mechanics of Materials*, 1, pp209-218 ; (1982)
- BARCLAY S.J., FOX J.R. and BOWEN H.K. ; Processing of pressureless-sintered SiC whisker-reinforced Al₂O₃ composites ; *J. Mater. Sci.*, Vol. 22, pp4403-4406 ; (1987)
- BAUMGARTNER H.R. and STEIGER R.A. ; Sintering and Properties of Titanium Diboride Made from Powder Synthesized in a Plasma-Arc Heater ; *J. Amer. Ceram. Soc.*, Vol. 67, No. 3, pp207-212 ; (1984)
- BECHER P.F., FINCH C.B. and FERBER M.K. ; Effect of residual nickel content on the grain size dependent mechanical properties of TiB₂ ; *J. Mater. Sci. Letters*, Vol. 5, pp195-197 ; (1986)
- BECKER R., NEEDLEMAN A., RICHMOND O. and TVERGAARD V. ; Void Growth and Failure in Notched Bars ; *J. Mech. Phys. Solids*, Vol. 36, No. 3, pp317-351 ; (1988)

- BENNISON S.J. and HARMER M.P. ; Microstructural Studies of Abnormal Grain Growth Development in Al_2O_3 ; *Ceramic Powders*, Ed. VINCENZINI P., Elsevier Amsterdam, pp929–938 ; (1983)
- BENNISON S.J. and HARMER M.P. ; Grain-Growth Kinetics for Alumina in the Absence of a Liquid Phase ; *J. Amer. Ceram. Soc.*, Vol 68, No. 1, ppC22–C24 ; (1985)
- BERNARD-GRANGER G. et CORNEC L. ; Etude des propriétés de microstructure de composites Alumine/Zircone/SiC ; *Rapport de fin de projet, Université des Sciences et Techniques de Lille* ; (1989)
- BILLMAN E.R., MEHROTRA P.K., SHUSTER A.F. and BEEGHLY C.W. ; Machining with Al_2O_3 -SiC-Whisker Cutting Tools ; *Amer. Ceram. Soc. Bulletin*, Vol. 67, No. 6, pp1016–1019 ; (1988)
- BORDIA R.K. and RAJ R. ; Sintering Behavior of Ceramic Films Constrained by a Rigid Substrate ; *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 68, No. 6, pp287–292 ; (1985)
- BORDIA R.K. and SCHERER G.W. ; On Constrained Sintering—I. Constitutive Model for a Sintering body ; *Acta metall.*, Vol. 36, No. 9, pp2393–2397 ; (1988a)
- BORDIA R.K. and SCHERER G.W. ; On Constrained Sintering—II. Comparison of Constitutive Models ; *Acta metall.*, Vol. 36, No. 9, pp2399–2409 ; (1988b)
- BORDIA R.K. and SCHERER G.W. ; On Constrained Sintering—III., Rigid Inclusions ; *Acta metall.*, Vol. 36, No. 9, pp2411–2416 ; (1988c)
- BORDIA R.K. and RAJ R. ; Sintering of TiO_2 - Al_2O_3 Composites : A Model Experimental Investigation ; *J. Amer. Ceram. Soc.*, Vol. 71, No. 4, pp302–310 ; (1988d)
- BOUVARD D., OUEDRAOGO E. and CHEYNET M.C. ; A Model for the Densification of Powder by Particle Deformation during Hot Isostatic Pressing ; *Proc. Int. Conf. on Hot Isostatic Pressing, Luleå, 15–17 June 1987*, pp73–80 ; (1987)
- BRODHAG C. ; Etudes sur le bore et les composés interstitiels du bore alpha. Traitement infographique des cinétiques de frittage sous charge ; *Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques Université de Limoges* ; (1983)
- BROOK R.J. ; Pore—Grain Boundary Interactions and Grain Growth ; *J. Amer. Ceram. Soc.*, Vol. 52, No. 1, pp56–57 ; (1969)
- BROOK R.J. ; Effect of TiO_2 on the Initial Sintering of Al_2O_3 ; *J. Amer. Ceram. Soc.*, Vol. 55, No. 2, pp114–115 ; (1972)
- BROOK R.J. ; Controlled Grain Growth ; in : *Ceramic Fabrication Processes*, ed. WANG F.F.Y., pp331–364, Academic Press, New-York ; (1976)
- BURKE J.E. and TURNBULL D. ; ; *Progr. Metal. Phys.*, Vol. 3, pp220 ; (1952)
- BUDIANSKI B. and HUTCHISON J.W. ; Self-Similar Shapes and Asymptotic Dilatation-Rates for Voids in Viscous Solids ; *Proc. Int. Congress of Theoretical and Applied Mechanics*, 15, pp243–249, ed. RIMROTT F.P.J. and TABARROK B., IUTAM ; (1980)

- BUDIANSKI B., HUTCHINSON J.W. and SLUTSKY S. ; Void Growth and Collapse in Viscous Flow ; in : *Mechanics of Solids*, ed. HOPKINS H.G. and SEWELL M.J. pp13-45 ; (1982)
- BURTON B. ; Interface Reaction Controlled Diffusional Creep : A Consideration of Grain Boundary Dislocation Climb Sources ; *Materials Science and Engineering*, Vol. 10, pp9-14 ; (1972)
- CADOZ J.L. ; Etude de la déformation plastique de l'alumine α suivant le système de glissement prismatique ; *Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud, centre d'Orsay* ; (1978)
- CALES B., MATHIEU P. and TORRE J.P. ; Preparation of Whisker-Reinforced Zirconia Toughened Alumina ; *Science of Ceramics 14*, ed. D. TAYLOR, 7-9 September 1987, pp813-818 ; (1987)
- CAMERON C.P. and RAJ R. ; Grain-Growth Transition During Sintering of Colloidally Prepared Alumina Powder Compacts ; *J. Amer. Ceram. Soc.*, Vol. 71, No. 12, pp1031-1035 ; (1988)
- CANNON R.M. and COBLE R.L. ; Review of Diffusional Creep of Al_2O_3 ; *Deformation of Ceramics Materials*, eds. BRADT R.C. and TRESSLER R.E., Plenum New-York, pp61-100 ; (1975)
- CANNON R.M., RHODES W.H. and HEUER A.H. ; Plastic Deformation of Fine-Grained Alumina (Al_2O_3) : I, Interface-Controlled Diffusional Creep ; *J. Amer. Ceram. Soc.*, Vol. 63, No. 1-2, pp46-53 ; (1980)
- CHANTIKUL P., ANSTIS G.R., LAWN B.R. and MARSHALL D.B. ; A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness : II, Strength Method ; *J. Amer. Ceram. Soc.*, Vol. 64, No. 9, pp539-543 ; (1981)
- CHENG T. and RAJ R. ; Measurement of the Sintering Pressure in Ceramic Films ; *J. Amer. Ceram. Soc.*, Vol. 71, No. 4, pp276-280 ; (1988)
- CHOKSHI A.H. and PORTER J.R. ; Creep Deformation of an Alumina Matrix Composite Reinforced with Silicon Carbide Whiskers ; *J. Amer. Ceram. Soc.*, Vol. 68, No. 6, ppC144-C145 ; (1985)
- CHOKSHI A.H. and PORTER J.R. ; Analysis of Concurrent Grain Growth During Creep of Polycrystalline Alumina ; *J. Amer. Ceram. Soc.*, Vol. 69, No. 2, ppC37-C39 ; (1986)
- CIZERON G. ; Le frittage sous son aspect physico-chimique ; *L'industrie céramique* No. 609-610 ; (1968)
- CLARK M.A. and ALDEN T.H. ; Deformation Enhanced Grain Growth in a Superplastic Sn-1% Bi Alloy ; *Acta Met.*, Vol. 21, No 9, pp1195-1206 ; (1973)
- CLOUGHERTY E.V., POBER R.L. and KAUFMAN L. ; A Kinetic Study of the Densification of TiB_2 at High Pressure and High Temperature ; *Modern Developments in Powder Metallurgy*, Vol. 2, pp321-329, ed. H.H. HAUSNER *Proc. Int. Powder Met. Conf.*, New-York, 1965, Plenum Press New-York ; (1966)
- COBLE R.L. ; Diffusion Sintering in the Solid State ; *Kinetics of High-Temperature Processes*, ed. KINGERY W.D., pp147-162 ; (1959)

- COBLE R.L. ; Sintering Crystalline Solids. I. Intermediate and final State Diffusion Models ; *Journal of Applied Physics*, Vol. 32, No. 5, pp787-792 ; (1961a)
- COBLE R.L. ; Sintering Crystalline Solids. II. Experimental Test of Diffusion Models in Powder Compacts ; *Journal of Applied Physics*, Vol. 32, No. 5, pp793-799 ; (1961b)
- DADRAS P. ; Flow Stress Equations for Type 304 Stainless Steel and AISI 1055 Steels ; *J. Eng. Mater. and Technology*, Vol. 107, pp97-100 ; (1985)
- DORWARD R.C. ; Indentation fracture of titanium diboride ; *J. Mater Sci. Letters*, Vol. 4, pp694-696 ; (1985)
- DUCLOS R. et CRAMPON J. ; Rapport d'avancement, Contrat MRES 87 A 050 ; ; (1988)
- ESHELBY J.D. ; The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion and related problems ; *Proc. R. Soc. Lond., A* 241, pp376-396 ; (1957)
- EVANS A.G. and HSUEH C.H. ; Behavior of Large Pores During Sintering and Hot Isostatic Pressing ; *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 69, No. 6, pp444-448 ; (1986a)
- EVANS A.G. and McMEEKING R.M. ; On the Toughening of Ceramics by Strong Reinforcements ; *Acta Metall.*, Vol 34, No. 12, pp2435-2441 ; (1986b)
- FANG T.T. ; Abnormal Grain Growth in Sintering Powder Compacts ; *Scripta Metallurgica*, Vol. 22, pp9-11 ; (1988)
- FERBER M.K., BECHER P.F. and FINCH C.B. ; Effect of Microstructure on the properties of TiB_2 Ceramics ; *J. Amer. Ceram. Soc.*, Vol. 66, ppC2-C3 ; (1983)
- FINCH C.B., BECHER P.F., ANGELINI P., BAIK S., BAMBERGER C.E. and BRYNESTAD J. ; Effect of Impurities on the Densification of Submicrometer TiB_2 Powders ; *Advanced Ceramic Materials*, Vol. 1, No. 1, pp50-54 ; (1986)
- FRIEDEL J.D., CARRY C. and MOCELLIN A. ; Effects of Temperature and Stress on Grain-Boundary Behavior in Fine-Grained Alumina ; in : *Advances in Ceramics*, ed. KINGERY W.D., Vol. 10, *Structure and Properties of MgO and Al_2O_3 Ceramics*, pp720-740 ; (1985)
- FRIEDEL J.D. ; Etude structurale de la déformation superplastique d'une alumine dense à grains fins ; Thèse, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne ; (1986)
- FROST H.J. and ASHBY M.F. ; Deformation Mechanisms Maps ; *Pergamon Press, Oxford* ; (1982)
- GENUIST C. and HAUSSONNE J.M. ; Sintering and Control of Microstructure : Theoretical Models and Definition of the Sintering Schedule ; *Science of Ceramics 14, Canterbury, October 1987*, ed. TAYLOR D., pp279-284 ; (1987)
- GIFFKINS R.C. ; Grain-Boundary Sliding and its Accommodation During Creep and Superplasticity ; *Met. Trans.*, Vol. 7A, pp1225-1232 ; (1976)

- GIFFKINS R.C. ; Grain rearrangements during superplastic deformation ; *J. Mater. Science*, Vol. 13, pp1926–1936 ; (1978)
- GORDON R.S. ; Mass Transport in the Diffusional Creep of Ionic Solids ; *J. Amer. Ceram. Soc.*, Vol. 56, No. 3, pp147–152 ; (1973)
- GOVILA R.K. ; Fracture of hot-pressed alumina and SiC-whiskers reinforced alumina composite ; *J. Mater. Sci.*, Vol. 23, pp3782–3791 ; (1988)
- GRAHAM H.C. and DAVIS H.H. ; Oxydation/Vaporization kinetics of Cr_2O_3 ; *J. Amer. Ceram. Soc.*, Vol. 54, No. 2, pp89–93 ; (1971)
- GREEN R.J. ; A Plasticity Theory for Porous Solids ; *Int. J. mech. Sci.*, Vol. 14, pp215–224 ; (1972)
- GREGG R.A. and RHINES F.N. ; Surface Tension and the Sintering Force in Copper ; *Met. Trans.*, Vol. 4, pp1365–1374 ; (1973)
- GRUFFEL P., CARRY P. and MOCELLIN A. ; Effect of Testing Conditions on Superplastic Creep of Alumina Doped with Ti and Y ; *Science of Ceramics 14*, ed. D. TAYLOR, 7–9 September 1987, pp587–592 ; (1987)
- GUENNOUNI T. ; Frontières d'écoulement des matériaux hétérogènes à constituants rigides parfaitement plastiques. Cas des matériaux poreux et fissurés ; *Journal de Mécanique théorique et appliquée*, Vol. 6, No. 4, pp571–615 ; (1987)
- GUENNOUNI T. and FRANÇOIS D. ; Influence of the pore morphology and secondary cavities on the plastic behavior of porous materials ; *Fatigue Fract. Engng. Mater. Struct.*, Vol. 11, No. 4, pp267–276 ; (1988)
- GURSON A.L. ; Continuum Theory of Ductile Rupture by Void Nucleation and Growth : Part I—Yield Criteria and Flow Rules for Porous Ductile Media ; *J. of Engrg. Materials and Technology Trans. ASME*, 99, pp2–15 ; (1977)
- HAGEL W.C. and SEYBOLT A.U. ; Cation Diffusion in Cr_2O_3 ; *J. of Electrochem. soc.*, Vol 108, pp1146–1152 ; (1961)
- HAHN H. and GLEITER H. ; The Effect of Pressure on Grain Growth and Boundary Mobility ; *Scripta Met.*, Vol. 13, No. 1, pp3–6 ; (1979)
- HAMANO Y. and KINOSHITA M. ; Exaggerated Grain Growth of Alumina in Hot-Pressing ; *Proc. Jap. Congr. Test. Mater*, Vol. 10, pp154–156 ; (1967)
- HASHIN Z. ; Elastic Moduli of Heterogeneous Materials ; *J. Applied. Mech.*, Vol. 29, No. 1, pp143–150 ; (1962)
- HELLE A.S., EASTERLING K.E. and ASHBY M.F. ; Hot-Isostatic Pressing Diagrams : New Developments ; *Acta metall.*, Vol. 33, No. 12, pp2163–2174 ; (1985)
- HEUER A.H., TIGHE N.J. and CANNON R.M. ; Plastic Deformation of Fine-Grained Alumina

- (Al_2O_3) : II, Basal Slip and Nonaccommodated Grain-boundary Sliding ; *J. Amer. Ceram. Soc.*, Vol. 63, No. 1-2, pp53-58 ; (1980)
- HILLERT M. ; On the Theory of Normal and Abnormal Grain Growth ; *Acta Met.*, Vol. 13, pp227-238 ; (1965)
 - HIRSHVOGEL M. ; Beitrag zur Plastizitäts theorie poröser, kompressibler Materialien mit Anwendungen in der Pulvermetallurgie ; *Thèse Doc. Ing. Stuttgart* ; (1975)
 - HOKE J.H. ; Mechanical Properties of Stainless Steels at Elevated Temperatures ; *Handbook of Stainless Steel*, PECKNER D. and BERNSTEIN I.M. eds., McGraw-Hill, chapter 21 ; (1977)
 - HOLM K., EMBURY J.D. and PURDY G.R. ; The Structure and Properties of Microduplex Zr-Nb Alloys ; *Acta Met.*, Vol. 25, pp1191-1200 ; (1977)
 - HOM C.L. and McMEEKING R.M. ; Void Growth in Elastic-Plastic Materials ; *Journal of Applied Mechanics*, Vol. 56, pp309-317 ; (1989)
 - HOMENY J., VAUGHN W.L. and FERBER M.K. ; Processing and Mechanical Properties of SiC-Whisker- Al_2O_3 -Matrix Composites ; *Am. Ceram. Soc. Bull.*, Vol. 66, No. 2, pp333-338 ; (1987)
 - HORI S., KURITA R., YOSHIMURA M. and SOMIYA S. ; Suppressed grain growth in final-stage sintering of Al_2O_3 with dispersed ZrO_2 particles ; *J. Mater. Sci. Letters*, Vol. 4, pp1067-1070 ; (1985)
 - HSUEH C.H. and EVANS A.G. ; Microstructure development During Final/Intermediate Stage Sintering—I. Pore/Grain Boundary Separation ; *Acta metall.*, Vol. 30, No. 7, pp1269-1279 ; (1982)
 - HSUEH C.H., EVANS A.G., CANNON R.M. and BROOK R.J. ; Viscoelastic Stresses and Sintering Damage in Heterogeneous Powder Compacts ; *Acta metall.*, Vol. 34, No. 5, pp927-936 ; (1986)
 - JAGOTA A. and DAWSON P.R. ; Micromechanical Modeling of Powder Compacts—I. Unit Problems for Sintering and Traction Induced Deformation ; *Acta metall.*, Vol. 36, No. 9, pp2551-2561 ; (1988a)
 - JAGOTA A. and DAWSON P.R. ; Micromechanical Modeling of Powder Compacts—II. Truss Formulation of Discrete Packings ; *Acta metall.*, Vol. 36, No. 9, pp2563-2573 ; (1988b)
 - JENKINS M.G., KOBAYASHI A.S., WHITE K.W. and BRADT R.C. ; Crack Initiation and Arrest in a SiC Whisker/ Al_2O_3 Matrix Composite ; *J. Amer. Ceram. Soc.*, Vol. 70, No. 6, pp393-395 ; (1987)
 - JENSEN H.M. ; Collapse of Hydrostatically Loaded Cylindrical Shells ; *Int. J. Solids Structures*, Vol. 24, No. 1, pp51-64 ; (1988)
 - JOHNSON D.L. and CUTLER I.B. ; Diffusion Sintering : II, Initial Sintering Kinetics of Alumina ; *J. of the American Ceramic Society*, Vol. 46, No. 11 ; (1963)
 - JONAS J.J. and McQUEEN H.J. ; Recovery and Recrystallisation During High Temperature Deformation ; *Treatise on Materials Science and Technology*, Vol. 6 : "Plastic Deformation of Materials" (Edited by R.J. Arsenault) pp393-493, Academic Press New-York ; (1975)

- KELLET B.J. and LANGE F.F. ; Hot forging characteristics of transformation-toughened $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ composites ; *J. Mater. Res.*, Vol. 3, No. 3, pp545-551 ; (1988)
- KINGERY W.D. and FRANÇOIS B. ; The Sintering of Crystalline Oxydes, I. Interactions Between Grain Boundaries and Pores ; *Sintering and Related Phenomena*, ed. KUCZYNSKI G.C., HOOTON N.A. and GIBBON G.F., Notre Dame ; (1965a)
- KINGERY W.D. and FRANÇOIS B. ; Grain Growth in Porous Compacts ; *J. Amer. Ceram. Soc.*, Vol. 48, No. 10, pp546-547 ; (1965b)
- KOVAL'CHENKO M.S. ; Steady-State and Transient Creep Stages in the Sintering of Porous Materials ; *Soviet Powder Met. and Metal Ceramics*, No. 10, pp795-801 ; (1971)
- KOVAL'CHENKO M.S. and MAI M.M. ; Creep in the Hot Pressing of Titanium Diboride Powder ; *Soviet Powder Met. and Met. Ceramics*, Août 1973, pp622-625 ; (1973)
- KOVAL'CHENKO M.S., OCHKAS L.F. and VINOKUROV V.B. ; The Hot Pressing of an Alloy Based on $(\text{Ti,Cr})\text{B}_2$ and a study of its properties ; *J. Less-Common Metals*, Vol. 67, pp297-301 ; (1979)
- KRÖGER F.A. ; Defect Models for Sintering and Densification of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Ti}$ and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Zr}$; *J. Amer. Ceram. Soc.*, Vol. 67, No. 6, pp390-392 ; (1984)
- KUCZYNSKI G.C., ABERNETHY L. and ALLAN J. ; Sintering Mechanisms of Aluminum Oxide ; *Kinetics of High Temperature Processes*, ed. KINGERY W.D., pp163-172 ; (1959)
- KUHN H.A. and DOWNEY C.L. ; Deformation Characteristics and Plasticity Theory of Sintered Powder Materials ; *Int. J. of Powder Metallurgy*, Vol. 7, No. 1, pp15-25 ; (1971)
- KUHN L., McMEEKING R.M. and LANGE F.F. ; Modelling powder consolidation ; *Powders and Grains*, Biarez and Gouvès (eds), Balkema, Rotterdam, pp331-337 ; (1989)
- LAGERLOF K.P.D., PLETKA B.J., MITCHELL T.E. and HEUER A.H. ; Deformation and Diffusion in Sapphire ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) ; *Radiation Effects*, Vol. 74, pp87-107 ; (1983)
- LANGE F.F. and HIRLINGER M.M. ; Hindrance of Grain Growth in Al_2O_3 by ZrO_2 Inclusions ; *J. Amer. Ceram. Soc.*, Vol. 67, No. 3, pp164-168 ; (1984)
- LANGE F.F., YAMAGUCHI T., DAVIS B.I. and MORGAN P.E.D. ; Effect of ZrO_2 Inclusions on the Sinterability of Al_2O_3 ; *J. Amer. Ceram. Soc.*, Vol. 71, No. 6, pp446-448 ; (1988)
- LANGDON T.G. and MOHAMED F.A. ; The Incorporation of Ambipolar Diffusion in Deformation Mechanism Maps for Ceramics ; *J. Mater. Sci.*, Vol. 13, pp473-482 ; (1978)
- LANTUEJOUL C. ; La squelettisation et son application aux mesures topologiques des mosaïques polycristallines ; *Thèse Docteur Ingénieur, ENSMP* ; (1978)
- LESSING P.A. and GORDON R.S. ; Creep of polycrystalline alumina, pure and doped with transition metal impurities ; *J. Mater. Sci.*, Vol. 12, pp2291-2302 ; (1977)

- LEU H.J., HARE T. and SCATTERGOOD R.O. ; A Computer Simulation Method for Particle Sintering ; *Acta metall.*, Vol. 36, No. 8, pp1977-1987 ; (1988)
- LI W-B., ASHBY M.F. and EASTERLING K.E. ; On Densification and Shape Change during Hot Isostatic Pressing ; *Acta metall.*, Vol. 35, No. 12, pp2831-2842 ; (1987)
- LINIGER E. and RAJ R. ; Packing and Sintering of Two-Dimensional Structures Made from Bimodal Particle Size Distributions ; *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 70, No. 11, pp843-849 ; (1987)
- LOEB A.L. ; Thermal Conductivity : VIII, A Theory of Thermal Conductivity of Porous Materials ; *J. Amer. Ceram. Soc.*, Vol. 37, pp96-99 ; (1954)
- LOUAT N.P. ; On the Theory of Normal Grain Growth ; *Acta Met.*, Vol. 22, No. 6, pp721-724 ; (1974)
- MACKENZIE J.K. and SHUTTLEWORTH R. ; A Phenomenological Theory of Sintering ; *Proc. Phys. Soc. London*, LXII, 12—B ; (1949)
- MAJUMDAR R., GILBART E. and BROOK R.J. ; Kinetics of Densification of Alumina-Zirconia Ceramics ; *Br. Ceram. Trans. J.*, Vol. 85, No. 5, pp156-160 ; (1986)
- MANNING W.R., HINTER O. and POWELL B.R. ; Elastic Properties of Polycrystalline Yttrium Oxide, Dysprosium Oxide, Holmium Oxide and Erbium Oxide : Room Temperature Measurements ; *J. Amer. Ceram. Soc.*, Vol. 52, No. 8, pp436-442 ; (1969)
- McCLINTOCK F.A. ; A Criterion for Ductile Fracture by Growth of Holes ; *Journal of Applied Mechanics, Trans. ASME*, June 1968, pp363-371 ; (1968)
- McCOY J.K., MUTTART L.E. and WILLS R.R. ; Continuous Monitoring of Volumetric Changes in Ceramic Powder Compacts during Hot Isostatic Pressing ; *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, Vol. 64, No. 9, pp1240-1244 ; (1985)
- McCOY J.K. and WILLS R.R. ; Densification by Interface-Reaction Controlled Grain-Boundary Diffusion ; *Acta metall.*, Vol. 35, No. 3, pp577-585 ; (1987)
- McLEOD A.D., HAGGERTY J.S. and SADOWAY D.R. ; Electrical Resistivities of Monocrystalline and Polycrystalline TiB_2 ; *J. Amer. Ceram. Soc.*, Vol. 67, No. 11, pp705-708 ; (1984)
- MEAR M.E. and DURBAN D. ; Radial Flow of Sintered Powder Metals ; *Int. J. Mech. Sci.*, Vol. 31, No. 1, pp37-49 ; (1989)
- MILES R.E. ; ; *Stochastic Geometry, Eds; KENDALL D.G. and HARDING E.F., Wiley and Sons, London*, pp228 ; (1974)
- MIN J-W and KIM D-Y ; Effect of Pretreatment Sintering Temperature on the Densification of Al_2O_3 and $Al_2O_3-ZrO_2$ Ceramics by Sinter plus HIP ; *Ceramics International*, Vol. 14, pp191-194 ; (1988)
- MISHRA R.S. and MURTY G.S. ; Effect of concurrent grain growth on the stress—strain rate curve of superplastic materials ; *J. Mater. Sci. Letters*, Vol. 7, pp185-186 ; (1988)

- MOFFATT W.G. ; The Handbook of Binary Phase Diagrams ; *General Electric Compagny* ; (1978)
- MOREL A. ; Céramiques pour outils de coupe ; *Rapport ENSMP* ; (1987)
- NAIR S.V. and TIEN J.K. ; Densification Mechanism Maps for Hot Isostatic Pressing (HIP) of Unequal Sized Particles ; *Met. Trans., Vol. 18A, No. 1, pp97-107* ; (1987)
- NEEDLEMAN A. and TVERGAARD V. ; An Analysis of Ductile Rupture in Notched Bars ; *J. Mech. Phys. Solids, Vol. 32, No. 6, pp461-490* ; (1984)
- NES E. ; Continuous Recrystallization and Grain Growth During Superplastic Flow ; *Proc. Int. Conf. on Superplasticity, Grenoble Sept. 16-19 1985, Editions du CNRS PARIS, pp7.1-7.14* ; (1985)
- NICHOLS F.A. ; Theory of Grain Growth in Porous Compacts ; *J. Applied Physics, Vol. 37, No. 13, pp4599-4602* ; (1966)
- NIKOLOPOULOS P. ; Surface, grain-boundary and interfacial energies in Al_2O_3 and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Sn}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Co}$ systems ; *J. Mater. Sci., Vol. 20, pp3993-4000* ; (1985)
- NOHARA A., SOH T. and NAKAGAWA T. ; Numerical Simulation of the Hot Isostatic Pressing Process ; *Int. J. for Numerical Methods in Engineering, Vol. 25, No. 1, pp213-225* ; (1988)
- NOVIKOV V. YU. ; Computer Simulation of Normal Grain Growth ; *Acta Met., Vol. 26, pp1739-1744* ; (1978)
- OÑATE E. and de SARACIBAR C.A. ; Finite Element Analysis of Sheet Metal Forming Problems Using a Viscous Voided Shell Formulation ; *Modelling of Metal Forming Processes, pp163-178, J.L. Chenot and E. Oñate (eds.), Kluwer Academic Publishers* ; (1988)
- OWNBY PD. and JUNGQUIST G.E. ; Final Sintering of Cr_2O_3 ; *J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 55, No. 9, pp433-436* ; (1972)
- PANDA P.C., LAGRAFF J. and RAJ R. ; Shear Deformation and Compaction of Nickel Aluminide Powders at Elevated Temperatures ; *Acta metall., Vol. 36, No. 8, pp1929-1939* ; (1988)
- PANDE C.S. ; On a Stochastic Theory of Grain Growth ; *Acta Met., Vol. 35, No. 11, pp2671-2678* ; (1987)
- PASTOR H. ; Le frittage et la compression à chaud des composés réfractaires non-oxydes, borures, carbures, nitrures et siliciures ; *L'industrie Céramique, No. 615, pp89-104* ; (1969)
- PHANI K.K. and NIYOGI S.K. ; Young's modulus of porous brittle solids ; *J. Mater Sci., Vol. 22, pp257-263* ; (1987a)
- PHANI K.K. and NIYOGI S.K. ; Elastic Modulus-Porosity Relation in Polycrystalline Rare-Earth Oxides ; *J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 70, No. 12, ppC362-C366* ; (1987b)
- PLETKA B.J., MITCHELL T.E. and HEUER H.A. ; Dislocation Structures in Sapphire Deformed by Basal Slip ; *J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 57, No. 9, pp388-393* ; (1974)

- PORTER J.R., LANGE F.F. and CHOKSHI A.H. ; Processing and Creep Performance of SiC-Whisker-Reinforced Al₂O₃ ; *Am. Ceram. Soc. Bull.*, Vol. 66, No. 2, pp343-347 ; (1987)
- RAHAMAN M.N., De JONGHE L.C. and BROOK R.J. ; Effect of Shear Stress on Sintering ; *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 69, No. 1, pp53-58 ; (1986)
- RAJ R. ; Separation of Cavitation-Strain and Creep-Strain During Deformation ; *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 65, No. 3, pp C46 ; (1982)
- RAJ R. and BORDIA R.K. ; Sintering Behavior of Bi-Modal Powder Compacts ; *Acta metall.*, Vol. 32, No. 7, pp1003-1019 ; (1984)
- RICE J.R. and TRACEY D.M. ; On the Ductile Enlargement of voids in triaxial stress fields ; *J. Mech. Phys. Solids*, Vol. 17, pp201-217 ; (1969)
- ROSS J.W., MILLER W.A. and WEATHERLY G.C. ; Computer Simulation of Sintering in Powder Compacts ; *Acta Metallurgica*, Vol. 30, pp203-212 ; (1982)
- ROUSSELIER G. ; Ductile Fracture Models and their Potential in Local Approach of Fracture ; *Nuclear Engineering and Design*, 105, pp97-111 ; (1987)
- SCHERER G.W. ; Sintering of Low-Density Glasses : I, Theory ; *J. Amer. Ceram. Soc.*, Vol. 60, No. 5-6, pp236-239 ; (1977)
- SCHERER G.W. ; Sintering Inhomogeneous Glasses : Application to Optical Waveguides ; *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 34, pp239-256 ; (1979)
- SCHERER G.W. and GARINO T. ; Viscous Sintering on a Rigid Substrate ; *J. Amer. Ceram. Soc.*, Vol. 68, No. 4, pp216-220 ; (1985)
- SCHERER G.W. ; Sintering with Rigid Inclusions ; *J. Amer. Ceram. Soc.*, Vol. 70, No. 10, pp719-725 ; (1987)
- SEARCY W. and BERUTO D. ; Theory and Experiments for Isothermal and non Isothermal Sintering ; *Science of Ceramics 14*, ed. D. TAYLOR, 7-9 September 1987, pp1-14 ; (1987)
- SHIMA S. and OYANE M. ; Plasticity Theory for Porous Metals ; *Int. J. Mech. Science*, Vol. 18, pp285-291 ; (1976)
- SHIMA S. and MIMURA K. ; Densification Behavior of Ceramic Powder ; *Int. J. Mech. Sci.*, Vol. 28, No. 1, pp53-59 ; (1986)
- SPEARS M.A. and EVANS A.G. ; Microstructure Development during Final/Intermediate Stage Sintering—II. Grain and Pore Coarsening ; *Acta Metall.*, Vol. 30, pp1281-1289 ; (1982)
- SROLOVITZ D.J., GREIST G.S. and ANDERSON M.P. ; Computer Simulation of Grain Growth—V. Abnormal Grain Growth ; *Acta Metall.*, Vol. 33, No. 12, pp2233-2247 ; (1985)
- TAGAI H. and ZISNER T. ; High-Temperature Creep of Polycrystalline Magnesia : I, Effect of Simul-

aneous Grain Growth ; *J. Amer. Ceram. Soc.*, Vol. 51, No. 6, pp303–310 ; (1968)

- TEGMAN R. ; Influence of confined water vapour upon HIP densification of alumina ; *ASEA technical report* ; (1986)
- TIEGS T.N. and BECHER P.F. ; Sintered Al_2O_3 -SiC-Whisker Composite ; *Am. Ceram. Soc. Bull.*, Vol. 66, No. 2, pp339–342 ; (1987a)
- TIEGS T.N. and BECHER P.F. ; Thermal Shock Behaviour of an Alumina-SiC Whisker Composites ; *J. Amer. Ceram. Soc.*, Vol. 70, No. 5, ppC109–C111 ; (1987b)
- TSAUR J.M. and KRÖGER F.A. ; Electrical conductivity and creep of polycrystalline α - Al_2O_3 doped with titanium or iron plus titanium ; *J. Mater. Sci.*, Vol. 22, No. 7, pp2332–2340 ; (1987)
- TVERGAARD V. and NEEDLEMAN A. ; Analysis of the Cup–Cone Fracture in a Round Tensile Bar ; *Acta metall.*, Vol. 32, No. 1, pp157–169 ; (1984)
- UEMATSU K., ITAKURA K. and UCHIDA N. *et al.* ; Analysis of Hot Isostatic Pressing : Alumina as a Model Material ; *Sintering 87*, eds. SŌMIYA S., SHIMADA M., YOSHIMURA M. and WATANABE R., Elsevier Applied Science, pp737–742 ; (1987)
- VENKATACHARI K.R. and RAJ R. ; Superplastic Flow in Fine-Grained Alumina ; *J. Amer. Ceram. Soc.*, Vol. 69, No. 2, pp135–138 ; (1986a)
- VENKATACHARI K.R. and RAJ R. ; Shear Deformation and Densification of Powder Compacts ; *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 69, No. 6, pp499–506 ; (1986b)
- VENKATACHARI K.R. and RAJ R. ; Enhancement of Strength through Sinter Forging ; *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 70, No. 7, pp514–520 ; (1987)
- VENKATARAMAN K.S. and DiMILIA R.A. ; Predicting the Grain-Size Distribution in High-Density, High-Purity Alumina Ceramics ; *J. Amer. Ceram. Soc.*, Vol. 72, No. 1, pp33–39 ; (1989)
- WANG J.C. ; Young's modulus of porous materials. Part 1 Theoretical derivation of modulus–porosity correlation ; *J. Mater. Sci.*, Vol. 19, pp801–808 ; (1984a)
- WANG J.C. ; Young's modulus of porous materials. Part 2 Young's modulus of porous alumina with changing pore structure ; *J. Mater. Sci.*, Vol. 19, pp809–814 ; (1984b)
- WATANABE T. and KOUNO S. ; Mechanical Properties of TiB_2 -CoB-Metal Boride Alloys ; *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, Vol. 61, No. 9, pp970–973 ; (1982)
- WEISER M.W. and De JONGHE L.C. ; Rearrangement During Sintering in Two-Dimensional Arrays ; *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 69, No. 11, pp822–826 ; (1986)
- WILKINSON D.S. and ASHBY M.F. ; Pressure Sintering by Power Law Creep ; *Acta Metallurgica*, Vol. 23, pp1277–1285 ; (1975)
- WILKINSON D.S. and CÁCERES C.H. ; An evaluation of available data for strain-enhanced grain

growth during superplastic flow ; *J. Mater. Sci. Letters*, Vol. 3, pp395-399 ; (1984a)

- WILKINSON D.S. and CÁCERES C.H. ; On the Mechanism of Strain-Enhanced Grain Growth During Superplastic Deformation ; *Acta Met.*, Vol. 32, No. 9, pp1335-1345 ; (1984b)
- WILKINSON D.S. ; Grain Size Effects in Superplasticity ; *Proc. Int. Conf. on Superplasticity, Grenoble Sept. 16-19 1985, Editions du CNRS PARIS*, pp6.1-6.13 ; (1985)
- WILLS R.R. and McCOY J.K. ; Interface-Reaction-Controlled Kinetics in the Hot Isostatic Pressing of Submicrometer Alumina Powder ; *J. Amer. Ceram. Soc.*, Vol. 68, No. 4, pp C-95-C-96 ; (1985)
- ZHAO J. and HARMER M.P. ; Sintering of Ultra-High-Purity Alumina Doped Simultaneously with MgO and FeO ; *J. Amer. Ceram. Soc.*, Vol. 70, No. 12, pp860-866 ; (1987)
- ZHAO J. and HARMER M.P. ; Effect of Pore Distribution on Microstructure Development : I, Matrix Pores ; *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 71, No. 2, pp113-120 ; (1988a)
- ZHAO J. and HARMER M.P. ; Effect of Pore Distribution on Microstructure Development : II, First- and Second- Generation Pores ; *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 71, No. 7, pp530-539 ; (1988b)

Ce travail a donné lieu aux publications suivantes :

- BESSON J. and ABOUAF M. ; Numerical Simulation of Hot Isostatic Pressing of Ceramic Powders ; *Proc. Int. Conf. on Hot Isostatic Pressing of Materials, Antwerp 25-27 April 1988*, pp1.17-1.22 ; (1988)
- SABIONI A., LESAGE B., BESSON J. and BROUSSAUD D. ; Elaboration of dense Cr_2O_3 Polycrystals by HIP ; *Proc. Int. Conf. on Hot Isostatic Pressing of Materials, Antwerp 25-27 April 1988*, pp5.49-5.53 ; (1988)
- BESSON J. and ABOUAF M. ; Microstructural Changes in Alumina during HIP ; *Mater. Sci. and Eng. A*, Vol. 109, pp37-43 ; (1989)
- BESSON J. and ABOUAF M. ; Finite Element Simulation of Hot Isostatic Pressing of Ceramic Powders ; paper presented at the 2nd Int. Conf. on HIP : Theory and Application Gaithersburg June 1989 ; (1989)
- BESSON J., ABOUAF M., BROUSSAUD D., BONCŒUR M. and VALIN F. ; Densification of Titanium Diboride ; paper presented at the 2nd Int. Conf. on HIP : Theory and Application Gaithersburg June 1989 ; (1989)
- SABIONI A.C.S., LESAGE B., HUNZT A.M., BESSON J., DOLIN M., and MONTI C. ; Cr Grain Boundary Diffusion in Cr_2O_3 ; paper presented at the Int. Conf. on Intergranular and Interphase Boundaries, 4-8 Sept. 1989 Paris ; (1989)

growth during superplastic flow ; *J. Mater. Sci. Letters*, Vol. 3, pp395-399 ; (1984a)

- WILKINSON D.S. and CÁCERES C.H. ; On the Mechanism of Strain-Enhanced Grain Growth During Superplastic Deformation ; *Acta Met.*, Vol. 32, No. 9, pp1335-1345 ; (1984b)
- WILKINSON D.S. ; Grain Size Effects in Superplasticity ; *Proc. Int. Conf. on Superplasticity, Grenoble Sept. 16-19 1985, Editions du CNRS PARIS*, pp6.1-6.13 ; (1985)
- WILLS R.R. and McCOY J.K. ; Interface-Reaction-Controlled Kinetics in the Hot Isostatic Pressing of Submicrometer Alumina Powder ; *J. Amer. Ceram. Soc.*, Vol. 68, No. 4, pp C-95-C-96 ; (1985)
- ZHAO J. and HARMER M.P. ; Sintering of Ultra-High-Purity Alumina Doped Simultaneously with MgO and FeO ; *J. Amer. Ceram. Soc.*, Vol. 70, No. 12, pp860-866 ; (1987)
- ZHAO J. and HARMER M.P. ; Effect of Pore Distribution on Microstructure Development : I, Matrix Pores ; *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 71, No. 2, pp113-120 ; (1988a)
- ZHAO J. and HARMER M.P. ; Effect of Pore Distribution on Microstructure Development : II, First- and Second- Generation Pores ; *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 71, No. 7, pp530-539 ; (1988b)

Ce travail a donné lieu aux publications suivantes :

- BESSON J. and ABOUAF M. ; Numerical Simulation of Hot Isostatic Pressing of Ceramic Powders ; *Proc. Int. Conf. on Hot Isostatic Pressing of Materials, Antwerp 25-27 April 1988*, pp1.17-1.22 ; (1988)
- SABIONI A., LESAGE B., BESSON J. and BROUSSAUD D. ; Elaboration of dense Cr₂O₃ Polycrystals by HIP ; *Proc. Int. Conf. on Hot Isostatic Pressing of Materials, Antwerp 25-27 April 1988*, pp5.49-5.53 ; (1988)
- BESSON J. and ABOUAF M. ; Microstructural Changes in Alumina during HIP ; *Mater. Sci. and Eng. A*, Vol. 109, pp37-43 ; (1989)
- BESSON J. and ABOUAF M. ; Finite Element Simulation of Hot Isostatic Pressing of Ceramic Powders ; paper presented at the 2nd Int. Conf. on HIP : Theory and Application Gaithersburg June 1989 ; (1989)
- BESSON J., ABOUAF M., BROUSSAUD D., BONCŒUR M. and VALIN F. ; Densification of Titanium Diboride ; paper presented at the 2nd Int. Conf. on HIP : Theory and Application Gaithersburg June 1989 ; (1989)
- SABIONI A.C.S., LESAGE B., HUNZT A.M., BESSON J., DOLIN M., and MONTI C. ; Cr Grain Boundary Diffusion in Cr₂O₃ ; paper presented at the Int. Conf. on Intergranular and Interphase Boundaries, 4-8 Sept. 1989 Paris ; (1989)